

# Lösungsmiteleinfluß auf die Kinetik von Elektronen - Austauschreaktionen an Kobalt-Komplexen

von

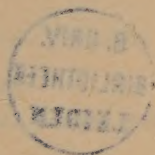
RUDOLF KEIM

1963



**LÖSUNGSMITTELEINFLUSS AUF DIE KINETIK VON ELEKTRONEN-  
AUSTAUSCHREAKTIONEN AN KOBALT-KOMPLEXEN**

**Inaugural - Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Johann Wolfgang Goethe-Universität  
Frankfurt am Main**



**vorgelegt von  
Rudolf Keim**

**Frankfurt am Main  
1962**

**Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Frankfurt am Main**

|                     |                                   |
|---------------------|-----------------------------------|
| <b>Dekan</b>        | <b>Professor Dr. Th. Wieland</b>  |
| <b>1. Gutachter</b> | <b>Professor Dr. H. Hartmann</b>  |
| <b>2. Gutachter</b> | <b>Professor Dr. H.L.Schläfer</b> |

**Tag der mündlichen Prüfung      22. 2. 1963**



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                                          | <u>Seite</u> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| I. <u>Einleitung</u>                                                                                     | 5            |
| II. <u>Experimenteller Teil</u>                                                                          | 10           |
| A. <u>Die Reaktion zwischen Eisen(II)- und Trioxalatokobalt(III)-Ion</u>                                 | 10           |
| 1. Ausgangsmaterialien                                                                                   | 10           |
| 2. Meßmethode                                                                                            | 11           |
| 3. Apparatur und Versuchsgang                                                                            | 12           |
| 4. Auswertung                                                                                            | 15           |
| 5. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels                            | 18           |
| a) Aethanol-Wasser-Mischungen                                                                            | 18           |
| b) Einfluß verschiedener Lösungsmittel-Mischungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit                       | 21           |
| 6. Die Aktivierungsenergie der Reaktion in Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels                    | 22           |
| B. <u>Die Reaktion zwischen den Trisaethyldiamin-komplexionen des zwei- und dreiwertigen Kobalts</u>     | 26           |
| 1. Ausgangsmaterialien                                                                                   | 26           |
| 2. Meßmethode                                                                                            | 27           |
| 3. Durchführung der Versuche                                                                             | 30           |
| a) Versuchsgang                                                                                          | 31           |
| b) Trennung der beiden Wertigkeitsstufen                                                                 | 33           |
| 4. Aktivitätsmessung                                                                                     | 34           |
| 5. Vorversuche                                                                                           | 36           |
| 6. Auswertung                                                                                            | 36           |
| 7. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels (Dioxan-Wasser-Mischungen) | 39           |

|                                                                                                      | <u>Seite</u> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 8. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Ionenstärke                                  | 42           |
| 9. Temperaturabhängigkeit der Reaktion                                                               | 44           |
| III. <u>Diskussion der Meßergebnisse</u>                                                             | 46           |
| A. <u>Theoretische Grundlagen</u>                                                                    | 46           |
| 1. Der kinetische Salzeffekt                                                                         | 47           |
| 2. Die Aktivierungsenergie                                                                           | 51           |
| 3. Aktivierungsenergie und Salzeffekt                                                                | 53           |
| 4. Abhängigkeit der Aktionskonstanten PZ von der DK                                                  | 54           |
| B. Die Reaktion zwischen $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ und $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$ | 56           |
| 1. Salzeffekt                                                                                        | 57           |
| 2. Elektrostatische Wechselwirkung der reagierenden Ionen                                            | 58           |
| 3. Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie                                                      | 59           |
| C. Die Reaktion zwischen $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$         | 64           |
| 1. Elektrostatische Wechselwirkung der reagierenden Ionen                                            | 64           |
| 2. Aktivierungsenergie und Salzeffekt                                                                | 67           |
| 3. Fehlerquellen                                                                                     | 67           |
| 4. Das Wasserstoffmolekülion                                                                         | 74           |
| IV. <u>Zusammenfassung</u>                                                                           | 81           |
| V. <u>Literaturverzeichnis</u>                                                                       | 85           |
| VI. <u>Anhang: Tabellen</u>                                                                          | 89           |

## I. Einleitung

Elektronenaustauschreaktionen gehören zur Gruppe der Redoxreaktionen, mit denen sich die Chemiker schon vor mehreren Jahrzehnten intensiv beschäftigten. Allerdings blieben die zahlreichen Untersuchungen im wesentlichen auf stöchiometrische und thermodynamische Gesichtspunkte beschränkt. Erst in den letzten Jahren sind Fragen der Kinetik und des Mechanismus solcher Reaktionen in den Vordergrund getreten.

Im einfachsten Fall entspricht die Bruttoreaktion eines Redoxsystems, sieht man von kleineren Umordnungen in den Koordinationshüllen der Ionen ab, allein dem Übergang eines Elektrons zwischen zwei Ionen:



Reaktionen dieses Typs, die als Elektronenaustauschreaktionen bezeichnet werden, sind zum Gegenstand einer großen Zahl von Untersuchungen geworden. Begünstigt wurde diese Entwicklung von experimenteller Seite her durch die Anwendung moderner Methoden zur kinetischen Messung sehr schneller Reaktionen und durch die Einführung zahlreicher radioaktiver Isotope in die Laboratoriumspraxis, die ein Studium der interessanten "symmetrischen" Reaktionen ermöglichen. Solche Reaktionen sind, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronenübergang zwischen zwei verschiedenen Oxydationsstufen des gleichen Elementes erfolgt, zum Beispiel:



Eine Übersicht über die Veröffentlichungen der letzten Jahre läßt erkennen, daß die Aufklärung des Mechanismus von Elektronenaustauschreaktionen ein Problem darstellt, das viel schwieriger und komplexer ist, als die einfachen Gleichungen vermuten lassen<sup>(1-4)</sup>. Von den verschiedenen Faktoren, deren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit diskutiert wird,

seien hier nur erwähnt:

Bindungszustand und Zahl der Elektronen, die ausgetauscht werden,  
die Struktur des aktivierten Komplexes,  
der Einfluß der Liganden bei Komplexionen,  
der Einfluß des Lösungsmittels.

Für eine Interpretation des vielfältigen Versuchsmaterials hat es sich als nützlich erwiesen, zwischen zwei verschiedenen Reaktionstypen zu unterscheiden, die im englischen Sprachgebrauch als "outer-sphere" und "inner-sphere" Reaktionen bezeichnet werden<sup>(5)</sup>. Reaktionen des ersten Typs sind dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronenübergang durch die intakten Koordinationshüllen der beiden Metallionen erfolgt. Das ist dann der Fall, wenn eine eventuelle Ligandensubstitution langsam gegenüber der Elektronenaustauschreaktion ist. Für den eigentlichen Elektronenübergang wurde von Marcus, Zwolinski und Eyring<sup>(6-9)</sup> ein Elektronentunnel-Mechanismus zu Grunde gelegt.

Inner-sphere Reaktionen verlaufen über einen Zwischenzustand, in dem die beiden Metallionen durch einen Liganden in Brückenstellung, der beiden Koordinations-sphären angehört, miteinander verbunden sind. Ein solcher Brückenmechanismus wurde für viele  $\text{Cr}^{2+}$ - $\text{Cr}^{3+}$ -Systeme beobachtet<sup>(5)</sup>. Er ist besonders dann zu erwarten, wenn wenigstens einer der Reaktionspartner substituionslabil in seiner ersten Koordinations-sphäre ist, was beispielsweise für viele Aquo-Komplexe zutrifft.

Eine bedeutende Rolle bei theoretischen Betrachtungen spielt ein für Elektronenaustauschreaktionen charakteristischer Anteil an der Aktivierungsenergie, der von einer durch den Elektronenübergang bedingten Umorientierung der Koordinationshüllen der beiden reagierenden Ionen verursacht wird. Dieser Gedanke wurde zuerst von Libby<sup>(10)</sup> auf der Grundlage des Frank-Condon Prinzips diskutiert. Er soll die Beobachtung

erklären, daß große symmetrische Komplexionen wie  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  und  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  schneller ein Elektron austauschen als kleine "ungesättigte" Ionen wie  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$  und  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ .

Die Bemühungen um eine Aufklärung des Reaktionsmechanismus werden durch die Tatsache erschwert, daß die Untersuchungen an den verschiedensten Redox-Systemen nur selten unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen durchgeführt wurden. Das gilt besonders für die Ionenstärke, die erheblich in ihrer Größe und damit in ihrer Einwirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit schwankt.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß des Lösungsmittels auf die Kinetik von Elektronenaustauschreaktionen untersucht. Das Lösungsmittel wird im Rahmen einer elektrostatischen Theorie in Näherung als Kontinuum aufgefaßt, das durch die statische Dielektrizitätskonstante, die DK, charakterisiert wird.

Über den Einfluß der DK auf die Geschwindigkeit von Elektronenaustauschreaktionen liegen bisher nur wenige Messungen vor. Cohen, Sullivan, Amis und Hindman<sup>(11)</sup> stellten bei ihren Arbeiten über den Elektronenaustausch zwischen  $\text{Np}(\text{V})$  und  $\text{Np}(\text{VI})$  fest, daß die Geschwindigkeit der Reaktion praktisch unabhängig von der DK des Mediums ist. Andererseits fanden Hartmann und Groos<sup>(12)</sup> einen deutlichen DK-Einfluß für die Reaktion zwischen den Trisaethylendiamin-Komplexen des zwei- und dreiwertigen Kobalts. Auch Dwyer und Gyarmas<sup>(13)</sup> berichten über eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit der  $\text{Os}(\text{dip})_3^{2+}$ - $\text{Os}(\text{dip})_3^{3+}$ -Reaktion von dem verwendeten Lösungsmittel.

Ohne zunächst auf die speziellen Probleme des Elektronenübergangs einzugehen, ist es für eine theoretische Behandlung des Lösungsmiteleinflusses nützlich, sich die allgemeinen Ergebnisse der Untersuchungen von Ionenreaktionen zu vergegenwärtigen. Hier zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in zweifacher Hinsicht von der DK des Lösungsmittels abhängt,

einmal über den interionischen oder primären Salzeffekt und zum anderen über die Coulombsche Wechselwirkung der beiden reagierenden Ionen.

Für Aussagen über den Mechanismus einer Reaktion ist vor allem das Verhalten in ideal verdünnten Lösungen interessant. Es ist daher notwendig, den primären Salzeffekt zu eliminieren, beispielsweise im Bereich sehr kleiner Ionenstärken durch rechnerische Extrapolation unter Verwendung der Debye-Hückelschen Grenzgleichung. Ist man aus den verschiedensten Gründen gezwungen, bei höheren Konzentrationen zu experimentieren, so ist es notwendig, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ionenstärke über einen größeren Bereich zu messen und dann mit Hilfe von Näherungssätzen auf unendlich kleine Ionenstärke zu extrapolieren.

Die für die Reaktion in ideal verdünnter Lösung erhaltenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k^0$  sollten einer aus der Statistik von Scatchard<sup>(14)</sup> abgeleiteten Beziehung genügen, die die Coulombsche Wechselwirkung der beiden sich nähernden Ionen berücksichtigt:

$$\ln k^0 = \ln k_{\infty}^0 - \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon k T r}$$

$\epsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,  $r$  bedeutet den zur Reaktion notwendigen Minimalabstand und wird als einziger freier Parameter aus den Meßwerten bestimmt.

Im Rahmen einer Theorie, die den Lösungsmiteleinfluß auf die Geschwindigkeit von Elektronenaustauschreaktionen behandelt, wird zusätzlich ein Einfluß der DK auf den Elektronenübergang selbst zu diskutieren sein. Damit verknüpft ist die Frage nach der vom Elektron zu überwindenden Potentialschwelle und ihr Zusammenhang mit der Arrheniusschen Aktivierungsenergie sowie die Abhängigkeit beider Größen von der DK des Lösungsmittels. Weiterhin ist zu überlegen, ob der Reaktionsabstand  $r$ , wie für Ionenreaktionen im allgemeinen vorausgesetzt

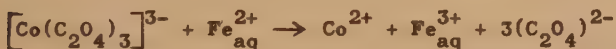
wird, eine konstante, von der DK unabhängige Größe ist.

Damit ist im wesentlichen die Problemstellung dieser Arbeit umrissen. Für die Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit wurden zwei Reaktionen ausgewählt, von denen eine zur Gruppe der symmetrischen Reaktionen gehört. Es handelt sich um den Elektronenaustausch zwischen den Trisaethylendiamin-Komplexen des zwei- und dreiwertigen Kobalts:



Die DK-Abhängigkeit dieser Reaktion bei konstanter Ionenstärke wurde bereits von Hartmann und Groos<sup>(12)</sup> untersucht.

Die zweite Reaktion wurde gewählt, weil sie bei so kleinen Konzentrationen verfolgt werden kann, daß der primäre Salzeffekt praktisch zu vernachlässigen ist. Es handelt sich um die Reduktion des Trioxalatokobalt(III)-Ions durch Eisen(II)-Ion:



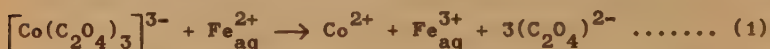
Die Reaktion wurde von Barrett und Baxendale<sup>(16)</sup> im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Gültigkeit der Debye-Hückelschen Grenzgleichung beschrieben. Über den Lösungsmittel-einfluß liegen noch keine Messungen vor.

Entsprechend der Aufgabenstellung wird im Rahmen dieser Arbeit für beide Reaktionen die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der DK und der Ionenstärke untersucht. Weiterhin werden die Aktivierungsenergien und ihre Abhängigkeit von der DK experimentell bestimmt. Die erhaltenen Meßergebnisse werden auf der Grundlage der für Ionenreaktionen entwickelten Theorie ausgewertet und unter Berücksichtigung der für Elektronenaustauschreaktionen spezifischen Gesichtspunkte diskutiert.

## II. Experimenteller Teil

### A. Die Reaktion zwischen Eisen(II)- und Trioxalatokobalt(III)-Ion

Lösungen von  $K_3[Co(C_2O_4)_3]$  werden schnell durch Ferrosulfat reduziert. Der dabei intermediär entstehende Co(II)-Oxalatkomplex ist in verdünnten Lösungen praktisch vollständig dissoziiert<sup>(15)</sup>, sodaß die Bruttoreaktion durch die folgende Gleichung beschrieben wird:



Die Reaktion ist besonders gut für Untersuchungen bei kleinen Konzentrationen geeignet. Sie wurde von Barrett und Baxendale<sup>(16)</sup> zum Studium des interionischen Salzeffektes herangezogen.

#### 1. Ausgangsmaterialien



Nach Sörensen<sup>(17,18)</sup> werden 23,8 g  $CoCO_3$  in einer Lösung von 25,2 g Oxalsäure ( $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$ , p.A.) und 73,7 g Kaliumoxalat ( $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ , p.A.) in 500 ml heißem dest. Wasser gelöst. Sobald die Lösung auf 40°C abgekühlt ist, werden unter kräftigem Rühren 23,9 g Bleidioxid ( $PbO_2$ , p.A.) und 25 ml Eisessig langsam zugegeben. Es wird noch eine Stunde gerührt. Die Farbe der Lösung schlägt dabei von Rot nach Dunkelgrün um. Nun wird von unverbrauchtem  $PbO_2$  abfiltriert und der Komplex durch Zugabe von 500 ml Aethanol gefällt. Nach Absaugen und vorsichtigem Trocknen erhält man ungefähr 70 g einer emeraldgrünen, in Nadeln kristallisierenden Substanz, die empfindlich gegen Licht und Wärme ist.

Zur Reinigung löst man die Substanz in Wasser und fällt erneut durch langsamen Zusatz von Aethanol aus. Neuere Analysen von Copestake<sup>(19)</sup> zeigen, daß dem Molekül nicht 3, wie von Sörensen angegeben, sondern 3 1/2 Kristallwasser zugeordnet werden müssen.



Mol.gew. 278,03

Ferrosulfat wurde in p.A.-Qualität von Merk verwendet.

## 2. Meßmethode

Der zeitliche Verlauf der Reaktion wird durch Messung der optischen Absorption verfolgt. Unter Zugrundelegung des Lambert-Beerschen Gesetzes gilt allgemein, daß sich die Extinktion einer Reaktionslösung  $E_t$  zur Zeit  $t$  additiv aus den Beiträgen aller in Lösung befindlichen Ionen zusammensetzt:

$$E_t = \sum_i \epsilon_i \cdot c_i \cdot d \quad \dots\dots\dots (2)$$

$\epsilon_i$  = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient des  $i$ -ten Ions

$c_i$  = Konzentration des  $i$ -ten Ions zur Zeit  $t$  in  $[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$

$d$  = Schichtdicke in cm

Zur Ermittlung kinetischer Daten genügt im allgemeinen die Verfolgung der Extinktionsänderung bei einer konstanten Wellenlänge. Zweckmäßig wählt man solche Wellenlängen aus, für die sich die Spektren der Ausgangsstoffe von denen der Endprodukte stark unterscheiden.

Für die hier beschriebene Reaktion ist diese Forderung dann erfüllt, wenn man die Messungen bei Wellenlängen von 596 m/ $\mu$ , 420 m/ $\mu$  oder 245 m/ $\mu$  durchführt. Für diese drei Wellenlängen besitzt nämlich das Spektrum einer wässrigen Lösung von  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  ausgeprägte Absorptionsmaxima. Dagegen kann der Beitrag von  $\text{FeSO}_4$  zur Extinktion der Reaktionslösung bei vergleichbaren Konzentrationen praktisch vernachlässigt

werden, sodaß die Extinktion der Ausgangslösung  $E_0$  zur Zeit des Versuchsbeginns  $t_0$  allein durch die Anfangskonzentration  $c_0$  an  $K_3[Co(C_2O_4)_3]$  gegeben ist:

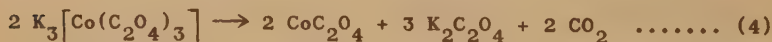
$$E_0 = c_0 \cdot \epsilon_{Co-Komplex} \cdot d \quad \dots\dots\dots (3)$$

Mit zunehmender Reaktionsdauer wird die Extinktion der Lösung wegen der Abnahme der  $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ -Konzentration kleiner, bis sie sich schließlich nach Beendigung der Reaktion zur Zeit  $t_\infty$  auf einen konstanten Wert  $E_\infty$  einstellt.

Wegen der stöchiometrischen Verknüpfung der Konzentrationen aller an der Reaktion beteiligten Ionen nach (1) läßt sich bei Kenntnis von  $E_0$  und  $E_\infty$  zu jeder Zeit die Konzentration des Kobalt-Komplexes aus der Extinktion der Reaktionslösung bestimmen. Die Änderung der Extinktion mit der Zeit ist also ein Maß für die Änderung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer und damit für den Ablauf der Reaktion.

### 3. Apparatur und Versuchsgang

Ausgangslösungen: 100,67 mg  $K_3[Co(C_2O_4)_3] \cdot 3 \frac{1}{2} H_2O$  (= 0,2 Mol) werden in einen 1000 ml Meßkolben eingewogen. Nach Auffüllen mit abgekochtem, sauerstofffreiem dest. Wasser beträgt die Konzentration der Lösung  $10^{-5} [mol \cdot l^{-1}]$ . Die Lösung muß stets kühl und vor Licht geschützt aufbewahrt werden, da der Oxalatkomplex zu der Zersetzungsreaktion neigt<sup>(20)</sup>:



In einen zweiten 1000 ml Meßkolben werden 55,6 mg  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$  (=  $2 \cdot 10^{-4}$  Mol) eingewogen und unter sorgfältigem Luftausschluß in 1000 ml luftfreiem dest. Wasser gelöst. Auch diese Lösung wird im Dunkeln aufbewahrt. Trotz der Vorsichtsmaßnahmen ist es ratsam, die Lösung öfters neu anzusetzen, da mehrere Tage alte Lösungen oft leichte Trübungen von  $Fe(OH)_3$  aufweisen.



Unter fortwährendem Durchleiten von Stickstoff und Rühren mit dem Magnetrührer M wird die Lösung auf die Reaktionstemperatur gebracht, die an dem Thermometer T auf  $1/10^{\circ}$  genau abgelesen werden kann.

In den Küvettenhalter H, der ebenfalls thermostatisiert ist, wird eine gereinigte und getrocknete Küvette K gebracht und mit Stickstoff gespült. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur werden durch den Schliff  $S_{II}$  10 ml der  $FeSO_4$ -Stammlösung aus einer Pipette in das Reaktionsgefäß gegeben. Der Beginn dieser Zugabe legt die Zeit  $t_0$  fest. Nach einigen Sekunden kräftigen Rührens wird der Dreiwegehahn  $H_I$  um  $180^{\circ}$  gedreht und die gut durchmischte Reaktionslösung durch Stickstoff über das Glasrohr R in die Küvette gedrückt. Ist diese nahezu gefüllt, öffnet man den Hahn  $H_{II}$ , sodaß der Überdruck entweichen kann. Nun wird die Küvette möglichst schnell in den thermostatisierten Küvettenhalter eines Spektralphotometers gebracht und die Extinktionsänderung in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt.

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden bei einer festen Wellenlänge von  $245\text{ m}\mu$  durchgeführt. Der dazugehörige dekadische molare Extinktionskoeffizient des Oxalat-Komplexes beträgt  $2,14 \cdot 10^4$ . Als Meßgerät wurde ein Spektralphotometer von Zeiß verwendet. Die Anfangskonzentration beider Reaktionsteilnehmer betrug in allen Versuchen  $9,52 \cdot 10^{-6}$  mol/l, die dazugehörige Extinktion  $E_0$  bei Verwendung von 5 cm Quarzküvetten nach (3)

$$E_0 = 9,52 \cdot 10^{-6} \cdot 2,14 \cdot 10^4 \cdot 5 = 1,0186$$

Als Vergleichslösung diente das für den jeweiligen Versuchsansatz verwendete reine Lösungsmittel gleicher Zusammensetzung.

#### 4. Auswertung

Barret und Baxendale<sup>(16)</sup> beobachteten, daß die Reduktion des Kobalt-Oxalat-Komplexes durch Ferrosulfat einem Zeitgesetz zweiter Ordnung folgt. Da beide Reaktionsteilnehmer von vornherein in äquimolekularen Mengen vorhanden sind, ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit der Ansatz:

$$v = - dc/dt = k \cdot c^2 \quad \dots\dots\dots (5)$$

Führt man für die zur Zeit  $t$  jeweils vorhandene Konzentration  $c$  den Ausdruck

$$c = c_0 - x \quad \dots\dots\dots (6)$$

ein, so wird aus (5)

$$v = dx/dt = k \cdot (c_0 - x)^2 \quad \dots\dots\dots (7)$$

$k$  ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Wird die Zeit  $t$  in Minuten gemessen, so hat  $k$  die Dimension  $[\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}]$ .  $c_0$  ist die Anfangskonzentration,  $c_0 - x$  die jeweils vorhandene Konzentration der beiden Reaktionspartner.

Aus (7) folgt durch Integration

$$\frac{x}{c_0 (c_0 - x)} = kt \quad \dots\dots\dots (8)$$

Zur graphischen Auswertung der Meßwerte trägt man den Ausdruck  $\frac{x}{(c_0 - x)}$  gegen die Zeit  $t$  auf. Aus dem Neigungswinkel  $\alpha$  der so erhaltenen Geraden kann die Geschwindigkeitskonstante leicht erhalten werden:

$$k = \frac{\text{tg } \alpha}{c_0} \quad \dots\dots\dots (9)$$

Zuvor ist es allerdings noch notwendig, die Konzentrationswerte  $c_0 - x$  und  $x$  aus den gemessenen Extinktionswerten  $E_t$  zu ermitteln. Die Extinktion der Reaktionslösung wird ja

verursacht einmal durch die zur Zeit  $t$  noch verbliebene Konzentration an Kobalt-Komplex und zum anderen durch die Konzentration der nach (1) entstandenen Reaktionsprodukte.

$$E_t = E_{\text{Co-Komplex}} + E_P \quad \dots\dots\dots (10)$$

Der Anteil der Reaktionsprodukte an der Extinktion -  $E_P$  - ist naturgemäß zur Zeit  $t_0$  gleich 0, da hier nur die Ausgangsstoffe in der Lösung vorhanden sind. Nach vollständigem Ablauf der Reaktion wird dieser Anteil gleich  $E_\infty$ , dem zur Zeit  $t_\infty$  gemessenen Extinktionswert. Zwischen den beiden Extremwerten 0 und  $E_\infty$  steigt der Extinktionsanteil der Reaktionsprodukte in dem Verhältnis an, in dem der Anteil des Kobalt-Komplexes abnimmt, da die Konzentrationen von Ausgangsstoffen und Endprodukten durch (1) miteinander verknüpft sind. Diese Überlegung führt unter Anwendung des Strahlensatzes zu der folgenden Beziehung:

$$E_P = E_\infty \frac{E_t - E_0}{E_\infty - E_0} \quad \dots\dots\dots (11)$$

Eingesetzt in (10) ergibt sich

$$E_{\text{Co-Komplex}} = E_t - E_\infty \frac{E_t - E_0}{E_\infty - E_0}$$

oder nach Umformung

$$E_{\text{Co-Komplex}} = (E_t - E_\infty) \frac{E_0}{E_0 - E_\infty} \quad \dots\dots\dots (12)$$

Für die zur Zeit  $t$  in der Reaktionslösung vorhandene Konzentration an Kobalt-Komplex  $c_0 - x$  erhält man schließlich unter Verwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes aus (12)

$$c_0 - x = (E_t - E_\infty) \frac{E_0}{d \cdot \epsilon_{\text{Co-Komplex}} (E_0 - E_\infty)} \quad \dots\dots\dots (13)$$

Durch Einsetzen von (3) in (14) läßt sich die Beziehung noch vereinfachen:

$$c_0 - x = (E_t - E_\infty) \frac{c_0}{(E_0 - E_\infty)} \quad \dots\dots\dots (14)$$

Als Beispiel für die Anwendung von (14) soll die Auswertung eines Versuches dienen, der bei einer Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt wurde. Die durch graphische Darstellung erhaltene Gerade ist in Abb. 2 (Kurve 1) wiedergegeben. Der tg des Neigungswinkels ergibt sich zu 0,5377, woraus sich für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ein Wert von  $5,64 \cdot 10^4 \text{ [mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}]$  errechnet.

Die Versuchswerte sind gut reproduzierbar. So wurden für drei weitere Versuche unter den gleichen experimentellen Bedingungen die folgenden Werte für die Geschwindigkeitskonstanten erhalten:

$$\text{Vers. 32: } k = 5,97 \cdot 10^4 \text{ [min}^{-1}]$$

$$\text{Vers. 48: } k = 5,68 \cdot 10^4 \text{ "}$$

$$\text{Vers. 68: } k = 5,72 \cdot 10^4 \text{ "}$$

Durch Mittelung ergibt sich daraus für die Geschwindigkeitskonstante bei  $20,0^{\circ}\text{C}$ :

$$k = (5,75 \pm 0,06) \cdot 10^4 \text{ [mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{min}^{-1}]$$

Der durchschnittliche mittlere Fehler beträgt  $\pm 1,0 \%$ .

Tabelle 1:      Vers. 17:  $c_0 = 9,52 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ ,  $t = 20,0^{\circ}\text{C}$   
Lösungsmittel  $\text{H}_2\text{O}$

| $t \text{ min}$ | $E_t$ | $(c_0 - x) \cdot 10^5$ | $x \cdot 10^5$ | $\frac{x}{c_0 - x}$ |
|-----------------|-------|------------------------|----------------|---------------------|
| 0               | 1,010 | 0,952                  | 0              | 0                   |
| 0,667           | 0,796 | 0,702                  | 0,250          | 0,356               |
| 0,833           | 0,757 | 0,657                  | 0,295          | 0,449               |
| 0,917           | 0,743 | 0,641                  | 0,311          | 0,486               |
| 1,00            | 0,725 | 0,620                  | 0,332          | 0,537               |
| 1,33            | 0,670 | 0,555                  | 0,397          | 0,716               |
| 1,67            | 0,629 | 0,508                  | 0,444          | 0,876               |
| 2,00            | 0,590 | 0,462                  | 0,490          | 1,061               |
| 2,50            | 0,543 | 0,407                  | 0,545          | 1,338               |
| 3,00            | 0,509 | 0,368                  | 0,584          | 1,590               |
| 4,00            | 0,454 | 0,303                  | 0,648          | 2,139               |
| 5,00            | 0,417 | 0,260                  | 0,692          | 2,659               |
| 7,00            | 0,365 | 0,200                  | 0,752          | 3,772               |
| 10,0            | 0,316 | 0,142                  | 0,810          | 5,69                |
| 30,0            | 0,236 | 0,050                  | 0,902          | 18,19               |
| $\infty$        | 0,194 | 0                      | 0,952          | $\infty$            |

## 5. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels

### a) Aethanol-Wasser-Mischungen

Vorversuche ergaben, daß sich die Geschwindigkeit der Reaktion durch Zusatz von Aethanol zu dem bisher als Lösungsmittel verwendeten Wasser beträchtlich erhöhte. Zur quantitativen Untersuchung dieses Effektes wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in vier verschiedenen Aethanol-Wasser-Mischungen bei einer konstanten Temperatur von  $20,0^{\circ}\text{C}$  gemessen. Die Herstellung der verschiedenen Mischungen erfolgte durch Zugabe eines bestimmten Volumens an absolutem Aethanol (p.A. Merk) zu der  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -Lösung vor dem Auffüllen auf 200 ml. Versuchsgang und Auswertung stimmen mit dem bisher Gesagten völlig überein. Zur Eliminierung der Eigenabsorption von Aethanol wurde bei den Extinktionsmessungen eine Vergleichslösung verwendet, die der Zusammensetzung der Versuchslösung entspricht. Alle Versuche wurden zur Prüfung der Reproduzierbarkeit zweimal durchgeführt.

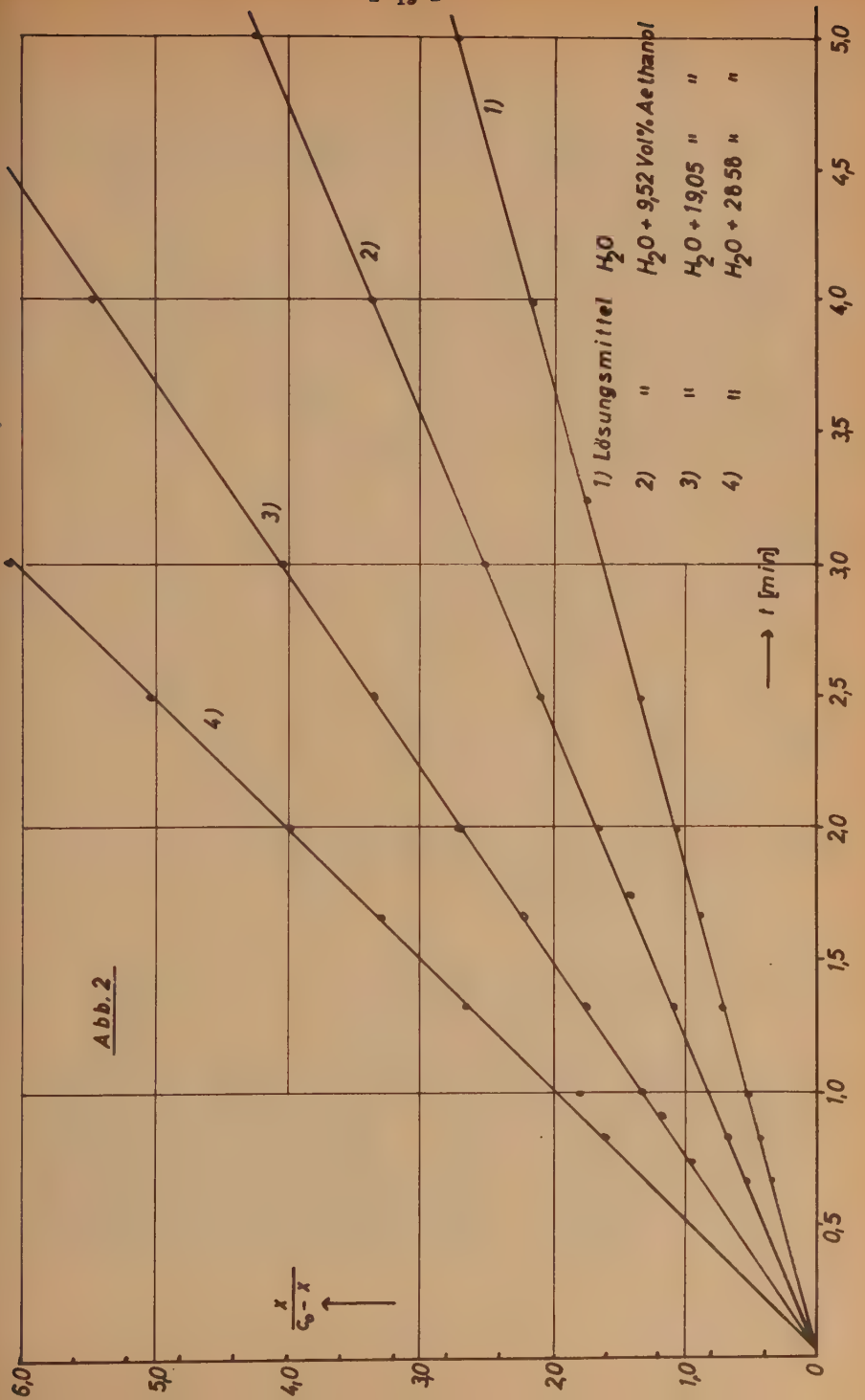
Die Meßergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 2 (s. Anhang) angegeben. Abb. 2 zeigt die durch Auftragen von

$\frac{x}{c_0 - x}$  gegen die Zeit  $t$  erhaltenen Geraden.

Die aus der Neigung der Geraden ermittelten  $k$ -Werte sind in Tabelle 3 zusammen mit den entsprechenden DK-Werten des Lösungsmittels angegeben. Nach der Theorie sollte ein linearer Zusammenhang zwischen  $\log k$  und  $1/\epsilon$  bestehen (Einzelheiten in Teil III). In Abb. 3 ist eine solche Auftragung vorgenommen. Für den Anstieg der sich ergebenden Geraden wurde gefunden:  $\text{tg } \alpha = 247,0$ .

Zur Ermittlung der DK-Werte der jeweiligen Aethanol-Wasser-Mischungen mußte zunächst der Aethanol-Zusatz von Volumen% in Gewichts% umgerechnet werden<sup>(21)</sup>. Der weiteren Auswertung wurden die von Akerlöf<sup>(22)</sup> angegebenen Meßwerte zu Grunde gelegt.

Abb. 2



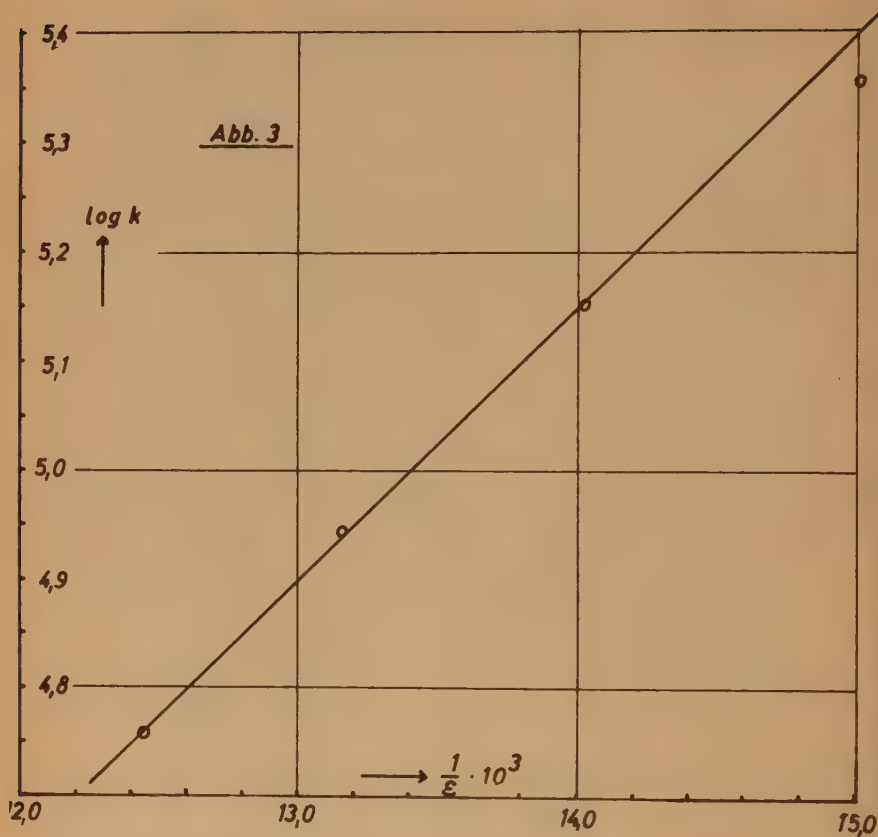


Tabelle 3: RG in Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels  
Aethanol-Wasser-Mischungen.  $t = 20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

| Vers.Nr. | Vol.-% Ae. | Gew.-% Ae. | $\epsilon$ | $1/\epsilon \cdot 10^3$ | $k \cdot 10^4$ | $\log k$ |
|----------|------------|------------|------------|-------------------------|----------------|----------|
| 48       | 0          | 0          | 80,37      | 12,443                  | 5,68           | 4,755    |
| 68       | 0          | 0          | 80,37      | 12,443                  | 5,73           | 4,758    |
| 18       | 9,52       | 7,66       | 75,92      | 13,171                  | 8,63           | 4,936    |
| 33       | 9,52       | 7,66       | 75,92      | 13,171                  | 8,79           | 4,944    |
| 19       | 19,05      | 15,47      | 71,30      | 14,025                  | 14,35          | 5,157    |
| 34       | 19,05      | 15,47      | 71,30      | 14,025                  | 14,35          | 5,157    |
| 20       | 28,58      | 23,45      | 66,55      | 15,026                  | 22,81          | 5,358    |

b) Einfluß verschiedener Lösungsmittel-Mischungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Bei der Herleitung einer elektrostatischen Theorie, die den Lösungsmiteleinfluß auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen beschreibt, wird das Lösungsmittel in Näherung als ein Kontinuum aufgefaßt, dessen Eigenschaften durch makroskopische Größen, insbesondere die DK, gekennzeichnet werden. Spezifische Einwirkungen, etwa durch die Struktur des Lösungsmittels oder einer ihrer Komponenten bedingt, werden von der Theorie nicht erfaßt oder doch nur in dem Maße, als sie eine Änderung der DK verursachen.

Um festzustellen, wie weit dieses Modell eines gleichförmigen Dielektrikums die tatsächlichen Verhältnisse zu beschreiben vermag, ist es zweckmäßig, den Einfluß verschiedener Lösungsmittelgemische auf die Reaktion zu untersuchen. In den im folgenden beschriebenen Versuchen wird die DK durch Zusätze mehrerer, in ihrer Struktur unterschiedlicher organischer Substanzen zu Wasser variiert. Als Zusätze werden einmal die Reihe der einwertigen Alkohole von Methanol bis tertiär-Buthanol, dann Dioxan und Rohrzucker verwendet. Methanol, Aethanol und Rohrzucker konnten ohne weitere Reinigung in p.A.- oder puriss.-Qualität verwendet werden. n-Propanol und tertiär-Buthanol wurden über Na-Draht destilliert. Die Aufarbeitung von Dioxan erfolgte nach einer speziellen Vorschrift<sup>(23)</sup>.

Die DK der verschiedenen Mischungen wurde, wie für Aethanol beschrieben, aus Literaturwerten<sup>(22)</sup> durch Interpolation bestimmt. Zur Umrechnung der Zusätze von Volumen% in Gewichts% war, wenn keine entsprechenden Literaturwerte vorlagen, die Bestimmung der Dichte des Lösungsmittels erforderlich. Sie wurde auf pyknometrischem Wege durchgeführt.

In den Tabellen 4 - 8 (s. Anhang) sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammengestellt. Die Reaktionstemperatur betrug 20,0°C. Da die Versuche im wesentlichen nur einmal durchgeführt wurden, ist der Fehlerbereich größer als bei den bisher beschriebenen Experimenten, doch dürften Abweichungen von  $\pm 5\%$  nicht überschritten werden.

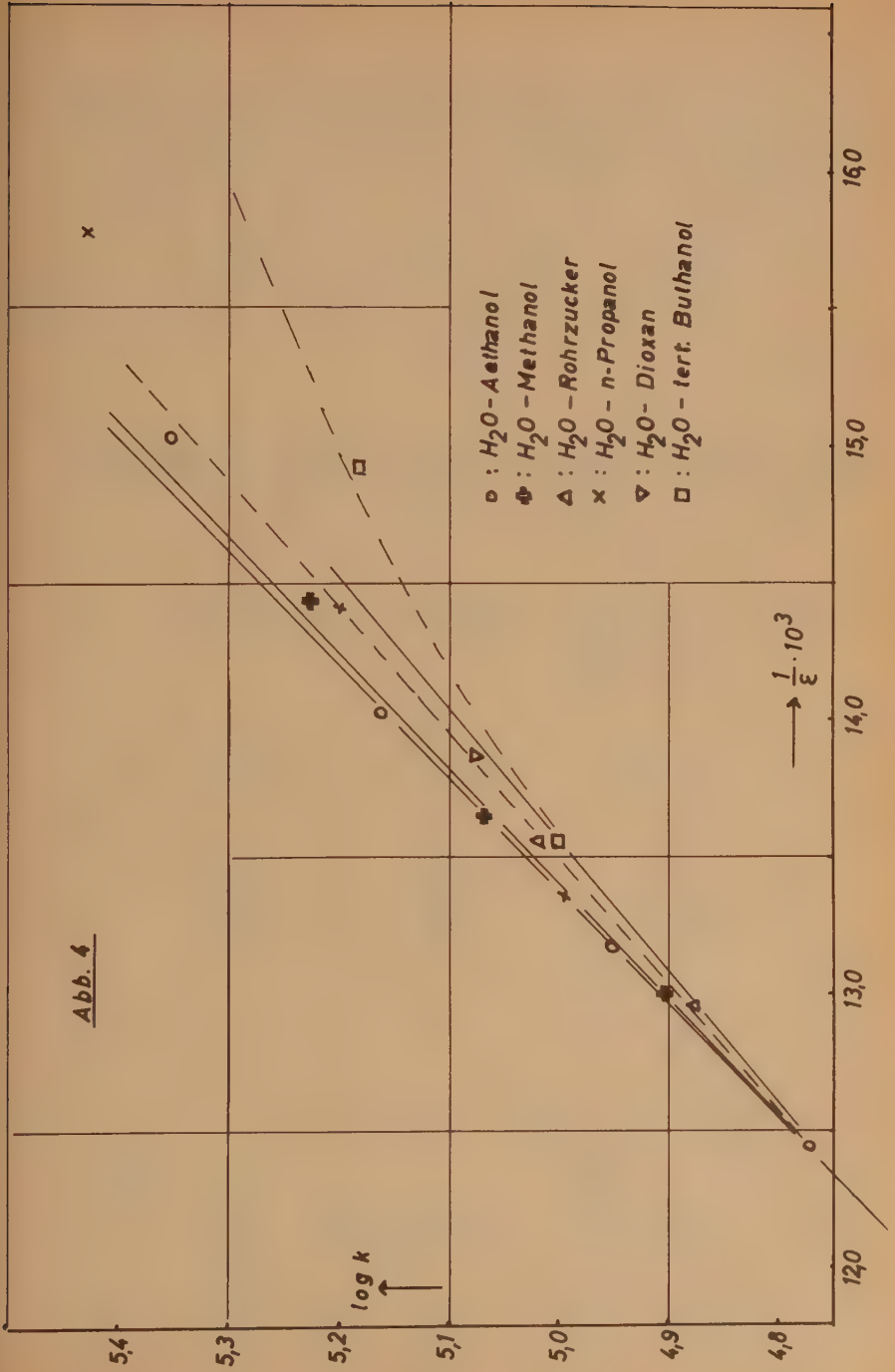
Wie aus der graphischen Darstellung der Meßergebnisse (Abb. 4) zu ersehen ist, weichen die für die verschiedenen Lösungsmittel-Mischungen erhaltenen Geraden nur wenig voneinander ab. Die Wirksamkeit der Zusätze zu Wasser nimmt ab in der Reihenfolge: Aethanol, Methanol, n-Propanol, Dioxan, Rohrzucker und schließlich tertiär-Buthanol. Eine quantitative Auswertung im DK-Bereich von 81 bis etwa 65, für den ein linearer Zusammenhang zwischen  $\log k$  und  $1/\xi$  in Näherung besteht, zeigt, daß die Abweichungen der verschiedenen Geraden gegenüber der Aethanol-Wasser-Kurve innerhalb 10 % liegen. Lediglich für tertiär-Buthanol-Wasser-Mischungen ist die Abweichung größer. Immerhin darf man aus den Meßergebnissen den Schluß ziehen, daß die den theoretischen Betrachtungen zu Grunde gelegten einfachen Vorstellungen über die Natur der Lösungsmittelinwirkung eine brauchbare Näherung darstellen.

6. Die Aktivierungsenergie der Reaktion in Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels

Nach Arrhenius ergibt sich die Aktivierungsenergie einer Reaktion aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\log k = A - E_A/RT \quad \dots\dots\dots (15)$$

Zu ihrer Bestimmung wurde die Reaktionsgeschwindigkeit im Temperaturbereich von 12,0°C bis 30,0°C gemessen. Die Variation der DK erfolgte durch Zusatz von Aethanol. Alle Versuche wurden mehrmals wiederholt. Die aus den Extinktionsmessungen



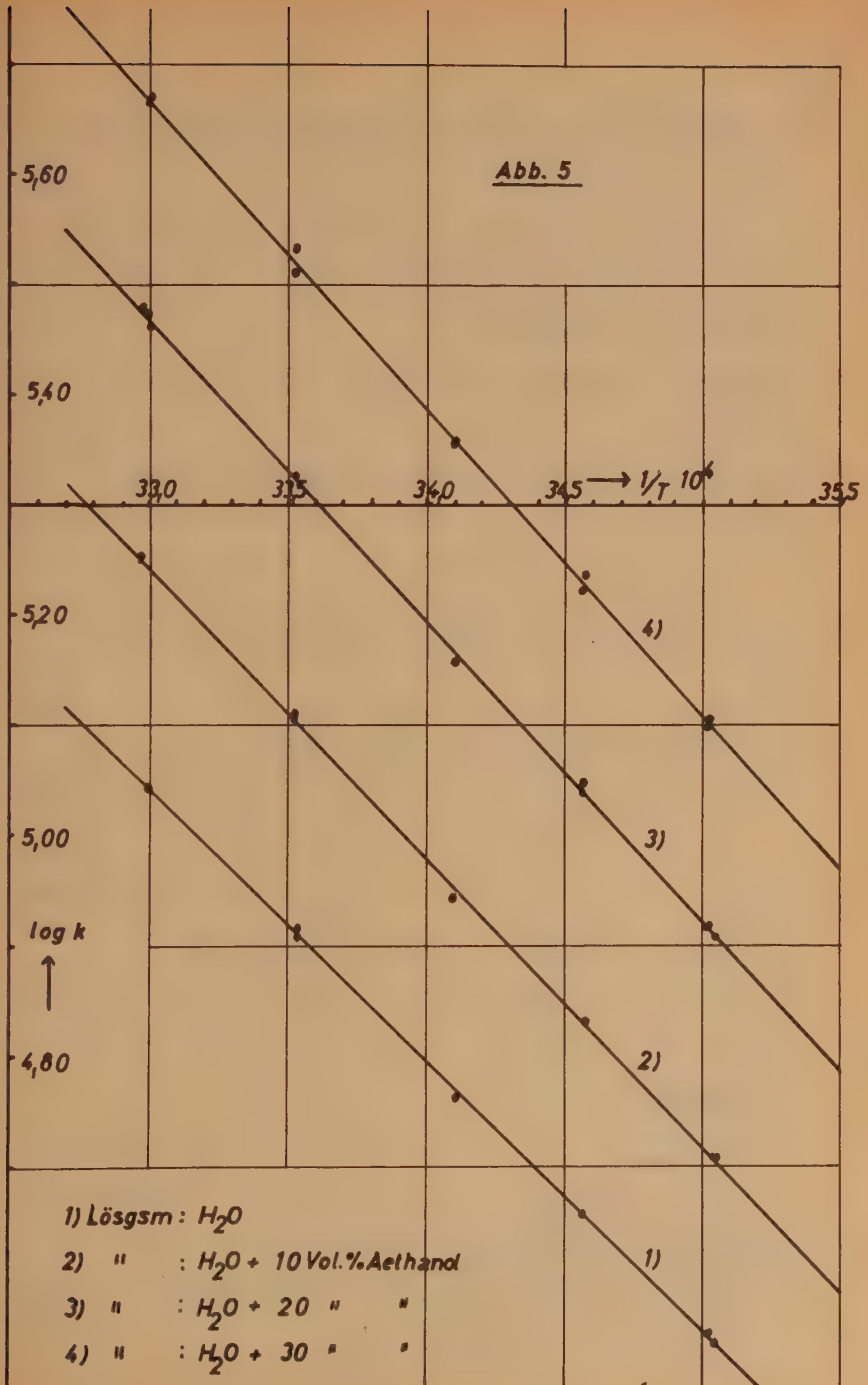
ermittelten k-Werte sind in Tabelle 9 (s. Anhang) vereinigt. Abb. 5 zeigt eine graphische Darstellung aller Meßwerte, wobei  $\log k$  gegen  $1/T$  aufgetragen ist. Wie man sieht, ist die Arrhenius'sche Beziehung gut erfüllt. Die durch Ausgleichsrechnung nach

$$E_A = 4,574 \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \sum_{i=1}^n \log k_i - n \sum_{i=1}^n \frac{\log k_i}{T_i}}{n \sum_{i=1}^n \left( \frac{1}{T_i} \right)^2 - \left( \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} \right)^2} \dots (16)$$

ermittelten Aktivierungsenergien sind zusammen mit den zugehörigen DK-Werten bei 20°C in Tabelle 10 angegeben. Eine Interpretation der Ergebnisse wird im Teil III gegeben.

Tabelle 10: Aktivierungsenergien für Aethanol-Wasser-Mischungen im Temperaturbereich von 12,0°C bis 30,0°C

| Vol.-% Ae. | DK bei 20°C | $E_A$ [kcal/mol] |
|------------|-------------|------------------|
| 0          | 80,37       | $11,24 \pm 0,3$  |
| 9,52       | 75,92       | $12,00 \pm 0,3$  |
| 19,05      | 71,30       | $12,53 \pm 0,3$  |
| 28,58      | 66,55       | $12,93 \pm 0,4$  |



B. Die Reaktion zwischen den Trisaethylendiaminkomplex-  
ionen des zwei- und dreiwertigen Kobalts

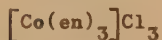
Diese für eine theoretische Behandlung besonders interessante Reaktion läuft ohne Änderung der molekularen Zusammensetzung und der freien Energie ab, Ausgangsstoffe und Endprodukte sind identisch:



Eine solche "symmetrische" Reaktion, die allein in dem Übergang eines Elektrons von der reduzierten zur oxydierten Form des gleichen Elementes besteht, wird im engeren Sinn als Elektronenaustauschreaktion bezeichnet.

Über die Kinetik dieser Reaktion in wäßriger Lösung wurde bereits von anderen Autoren<sup>(24, 25)</sup> berichtet. Hartmann und Groos<sup>(12)</sup> untersuchten die DK-Abhängigkeit der Reaktion bei konstanter Temperatur und konstanter Ionenstärke. Als Lösungsmittel verwendeten sie Wasser-Dioxan- und Wasser-Aethanol-Mischungen. Sie stellten für beide Lösungsmittel einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender DK fest. Da die Ionenstärke für alle Versuche 1 betrug, konnte dieses Verhalten im wesentlichen durch den primären Salzeffekt gedeutet werden. Anknüpfend an diese Arbeit soll im folgenden versucht werden, den primären Salzeffekt quantitativ zu erfassen, um nach dessen Eliminierung den Lösungsmiteleinfluß auf das Reaktionsverhalten bei idealer Verdünnung studieren zu können.

1. Ausgangsmaterialien



Mol.gew. 345

Nach Grossmann und Schück<sup>(26, 27)</sup> werden 61 g einer 30%igen Aethylendiaminlösung (puriss. Merk) mit 17 ml 6n HCl teilweise neutralisiert und mit einer Lösung von 24 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (p.A. Merk) in 75 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Nach sechsstündigem kräftigem

Durchsaugen von Luft zur Oxydation des  $[\text{Co(en)}_3]\text{Cl}_2$  wird die Lösung auf einem Wasserbad bis zur Bildung einer Kristallhaut eingeengt. Nach Zugabe von 15 ml HCl conc und 30 ml Aethanol (96%ig) wird der entstandene Kristallbrei abgesaugt und mit Aethanol solange gewaschen, bis das Filtrat farblos bleibt. Die so erhaltenen orange-gelben Nadeln werden zur weiteren Reinigung in einer Mischung aus 20 Volumenanteilen Wasser und 34 Teilen Aethanol unter Erwärmen gelöst, die nach dem Abkühlen der Lösung entstandenen Kristalle abgesaugt, wie oben gewaschen und schließlich bei  $100^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet. Das für die vorliegenden Versuche verwendete Komplexsalz wurde dreimal umkristallisiert.

$[\text{Co(en)}_3]\text{Cl}_2$  wird erst zu Beginn eines jeden Versuchs durch Zugabe einer bestimmten Menge  $\text{CoCl}_2$  zu der mit einem Überschuß an Aethylendiamin versehenen Reaktionslösung gebildet.

Das Aethylendiaminmonohydrat wird zur Reinigung über eine Kolonne destilliert und die Fraktion zwischen  $117,5^\circ\text{C}$  und  $118,5^\circ\text{C}$  aufgefangen.

## 2. Meßmethode

Aus der chemischen Gleichheit der Ausgangs- und Endstoffe ergibt sich die Notwendigkeit, zur Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion eine der beiden Substanzen zu markieren. Für die vorliegende Reaktion eignet sich hierfür das radioaktive  $^{60}\text{Co}$ , das mit einer Halbwertszeit von 5,2 Jahren seine Aktivität im Untersuchungszeitraum praktisch nicht verändert. Zur Messung kann sowohl die  $\beta$ - als auch die  $\gamma$ -Aktivität des  $^{60}\text{Co}$  herangezogen werden.

Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit einer Isotopenaustauschreaktion beruht im Prinzip darauf, daß die Verteilung der Aktivität auf die beiden Reaktionspartner in ihrem zeitlichen Verlauf gemessen wird. Nehmen wir an, die molaren

Ausgangskonzentrationen der beiden reagierenden Stoffe A und B seien gleich. Da nur einer der beiden Reaktionspartner markiert wurde, ist zur Zeit  $t_0$  die Aktivität zu 100 % beispielsweise bei A zu finden. Im Verlauf der Reaktion wird nun die Aktivität solange auf die beiden Reaktionsteilnehmer verteilt, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion eingestellt hat. Im vorliegenden Fall, also für  $[A] = [B]$  ist das Gleichgewicht dann erreicht, wenn die Aktivität je zur Hälfte bei A und bei B zu finden ist.

Quantitativ ist der Zusammenhang zwischen Aktivitätsverteilung und Geschwindigkeit von Isotopenaustauschreaktionen von Mc.Kay<sup>(28-30)</sup> behandelt worden. In einer Reaktion der Form



soll  $X^0$  ein markiertes X-Atom bedeuten. Zur Vereinfachung sollen weiterhin folgende Abkürzungen benutzt werden:

$$[AX] = a \quad [BX] = b \quad [AX^0] = x \quad [BX^0] = y$$

Ferner soll vorausgesetzt werden, daß  $a \gg x$  und  $b \gg y$  ist. Die Geschwindigkeit R der Austauschreaktion ist allgemein:

$$R = k f(a) \cdot \varphi(b) \quad \dots\dots\dots (19)$$

f und  $\varphi$  sind beliebige Funktionen, k ist die Geschwindigkeitskonstante.

Die Bildungsgeschwindigkeit von  $BX^0$  ist gegeben durch die Differenz der Geschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion:

$$- dx/dt = dy/dt = - (y/b)R + (x/a)R \quad \dots\dots\dots (20)$$

Mit der Festlegung  $y = 0$  zur Zeit  $t = 0$  und  $y = y_\infty$  zur Zeit  $t = \infty$  folgt aus (20) nach Umformung und Integration:

$$-\ln (1 - y/y_\infty) = R \left( \frac{a+b}{a \cdot b} \right) t \quad \dots\dots\dots (21)$$

Trägt man den Ausdruck  $-\ln(1 - y/y_\infty)$  gegen die Zeit t auf, so erhält man eine Gerade, deren Neigung  $\lambda$  mit der Reaktions-

geschwindigkeit der Isotopenaustauschreaktion durch die Gleichung (21) wie folgt verknüpft ist:

$$\lambda = R \frac{a + b}{a \cdot b} \dots\dots\dots (22)$$

Wie aus (21) zu ersehen ist, folgt der zeitliche Verlauf für die Verteilung der Aktivität einem Zeitgesetz erster Ordnung, und zwar völlig unabhängig davon, welche Gestalt das Zeitgesetz der Isotopenaustauschreaktion annimmt.

Für die Reaktion zwischen  $[\text{Co(en)}_3]^{2+}$  und  $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$  wurde ein Zeitgesetz zweiter Ordnung gefunden<sup>(22)</sup>. Damit wird aus (19)

$$R = k_{II} \cdot a \cdot b \dots\dots\dots (23)$$

Für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{II}$  folgt schließlich aus (22) (23):

$$k_{II} = \frac{\lambda}{a + b} \dots\dots\dots (24)$$

Die Aktivität  $x_{\infty}$  bzw.  $y_{\infty}$  zur Zeit  $t_{\infty}$  steht mit der Gesamtaktivität  $x_0$  und den Konzentrationen  $a$  und  $b$  in folgendem einfachem Zusammenhang:

$$\begin{aligned} x_{\infty} &= \frac{a}{a + b} x_0 \\ y_{\infty} &= \frac{b}{a + b} x_0 \dots\dots\dots (25) \end{aligned}$$

Für  $a = b$  erhält man aus (25)

$$x_{\infty} = y_{\infty} = 1/2 x_0$$

### 3. Durchführung der Versuche

Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Austauschreaktion werden zu verschiedenen Zeiten Proben aus dem Reaktionsansatz entnommen, die Reaktionspartner nach Abstoppen der Reaktion voneinander getrennt und die Aktivität der beiden Fraktionen gemessen. Für die hier besprochene Reaktion erfolgte die Abtrennung nach dem Rhodanid-Aether-Verfahren<sup>(31)</sup>.

Versuchsgang und Apparatur wurden bereits ausführlich beschrieben<sup>(12)</sup>. Es sollen daher im folgenden nur die für die Durchführung der Versuche wichtigen Gesichtspunkte berührt werden. Lediglich für den Fall, daß Änderungen gegenüber der von Hartmann und Groos beschriebenen Versuchsanordnung vorgenommen wurden, soll auf Einzelheiten eingegangen werden.

Die entscheidende Schwierigkeit, die sich der Erzielung gut reproduzierbarer Meßergebnisse entgegenstellt, ist die außerordentlich große Sauerstoff-Empfindlichkeit des  $[\text{Co(en)}_3]^{2+}$ -Ions. Schon kleinste Mengen Sauerstoff im Reaktionskolben können zu völlig unbrauchbaren Ergebnissen führen. Besonders unangenehm macht sich dabei ein über die Oxydationswirkung hinausgehender katalytischer Einfluß des Sauerstoffs bemerkbar. Als Ursache dafür wird die Bildung eines sauerstoffhaltigen  $\text{Co}^{2+}$ -Komplexes vermutet, der besonders schnell mit dem  $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$  ein Elektron auszutauschen vermag<sup>(32)</sup>. Erst nach einer Reihe solcher Austauschprozesse wird der Sauerstoff endgültig zur Oxydation eines  $\text{Co}^{2+}$ -Komplexions verbraucht.

Zur Erzielung sinnvoller Meßergebnisse ist es daher notwendig, die Reaktion unter möglichst vollkommenem Luftausschluß ablaufen zu lassen. Zur Verdrängung des Luftsauerstoffes aus Reaktionsgefäßen und Lösungen dient Stickstoff (reinst), der zur Entfernung letzter Sauerstoffbestandteile durch zwei mit einer Kupfer-Kieselgur-Füllung versehene Türme<sup>(33-36)</sup> bei einer Temperatur von  $170^\circ\text{C}$  geleitet wird. Reaktionsgefäße, Pipetten

und Vorratskolben für die markierte  $\text{CoCl}_2$ -Lösung sind in Abb. 7 zu sehen.

a) Versuchsgang

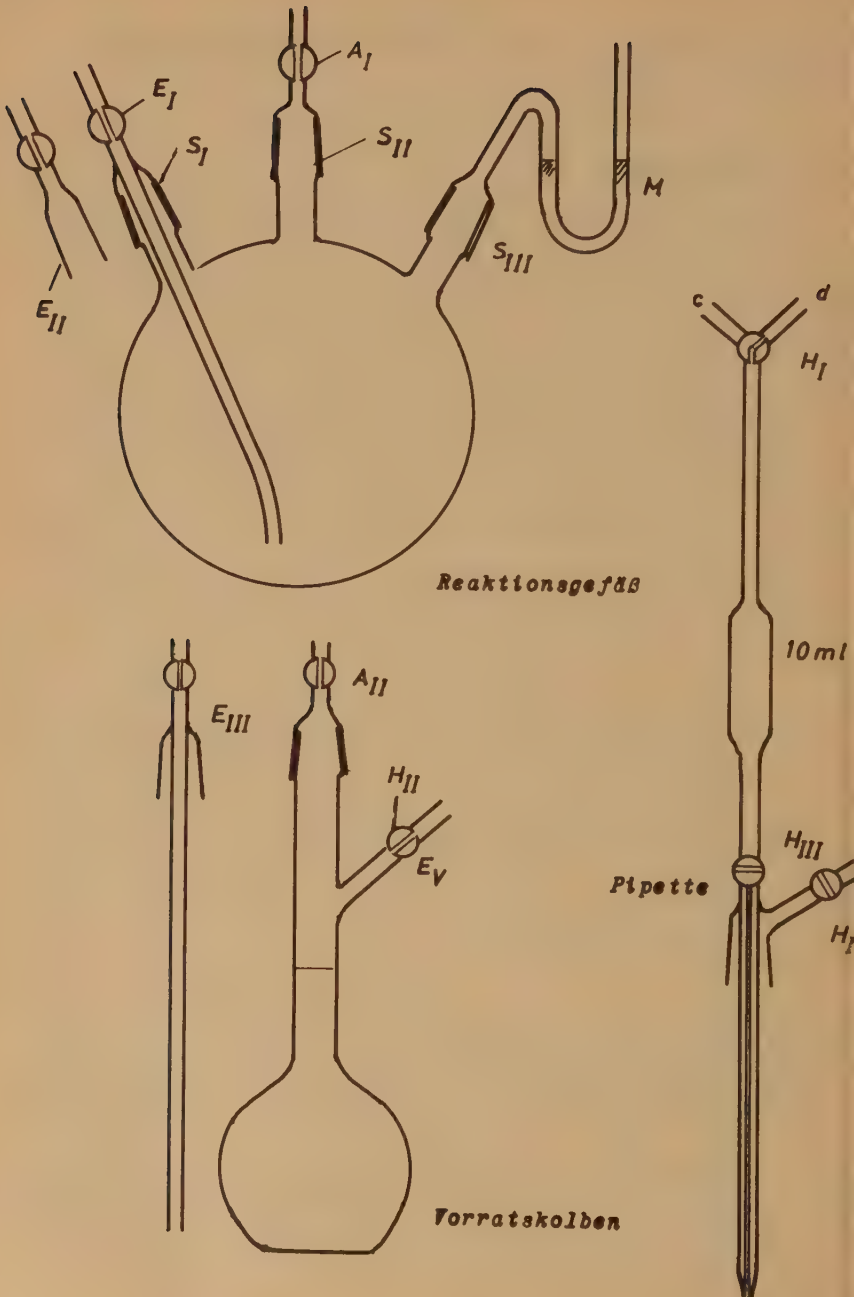
$\text{CoCl}_2$ -Stammlösung: In dem Vorratskolben (Abb. 6) löst man eine den Versuchskonzentrationen entsprechende Menge an  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in sauerstofffreiem dest. Wasser auf. Zur Markierung werden 2,5 ml einer  $^{60}\text{Co}$ -Lösung mit einer spezifischen Aktivität von etwa 20  $\mu\text{C}/\text{ml}$  zugegeben. Dann wird auf 200 ml aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Zur Entfernung letzter Sauerstoffreste läßt man mehrere Stunden lang gereinigten Stickstoff über das Einleitungsrohr  $\text{E}_{\text{III}}$  durch die Lösung perlen. Nach Entfernen von  $\text{E}_{\text{III}}$  wird Stickstoff durch  $\text{E}_{\text{V}}$  geleitet,  $\text{A}_{\text{II}}$  aufgesetzt und nach einiger Zeit der Hahn  $\text{H}_{\text{II}}$  geschlossen. Die Vorratslösung wird immer unter einem Stickstoffüberdruck aufbewahrt. Es ist daher wichtig, sich vor der Messung zu überzeugen, ob die Hähne dicht sind.

Die für den jeweiligen Versuch vorgesehene Menge an  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  wird in ca. 200 ml abgekochtem dest. Wasser, das durch mehrstündiges Einleiten von Stickstoff von Sauerstoffresten befreit wurde, gelöst und in einen 500 ml Meßkolben überführt. Nach Zugabe von 25 ml Aethyldiaminhydrat und eventuell weiterer Zusätze wie Aethanol oder Dioxan wird die Lösung mit dest. Wasser auf 490 ml aufgefüllt und in den Reaktionskolben gegeben.

Durch das bis auf den Boden des Reaktionsgefäßes reichende Gaseinleitungsrohr  $\text{E}_{\text{I}}$  läßt man über Nacht einen langsamen Strom gereinigten Stickstoffs perlen. Dann wird  $\text{E}_{\text{I}}$  durch  $\text{E}_{\text{II}}$  ersetzt, während durch  $\text{A}_{\text{I}}$  mit Stickstoff gespült wird.

Zur Entnahme einer bestimmten Menge der  $\text{CoCl}_2$ -Stammlösung wird Stickstoff bei  $\text{E}_{\text{V}}$  des Vorratskolbens eingeleitet und die mit Stickstoff vorher gut gespülte Pipette mit

Abb. 6



offenem Hahn  $H_{IV}$  aufgesetzt. Nach Evakuieren durch c mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe wird Lösung bis zur Marke angesaugt. Danach bringt man die Pipette möglichst schnell auf  $S_{II}$  des Reaktionskolbens und drückt die  $CoCl_2$ -Lösung durch Stickstoff in das Reaktionsgefäß. Damit ist die Zeit des Versuchsbeginns  $t_0$  festgelegt.

Zur Durchmischung der Reaktionslösung ist es noch notwendig, bei geschlossenen Hähnen und unter leichtem Stickstoffüberdruck das Reaktionsgefäß mit der Lösung durchzuschütteln. Während der gesamten Versuchsdauer wird ein Stickstoffüberdruck aufrecht erhalten, der an dem Manometer abgelesen werden kann.

Die Probenahme erfolgt in gleicher Weise wie die Entnahme der  $CoCl_2$ -Stammlösung. 10 ml der entnommenen Reaktionslösung werden durch Stickstoff in 10 ml einer 2n HCl-Lösung gedrückt, die sich in einem 25 ml Meßkolben befindet. Durch das Ansäuern der Reaktionslösung wird der zweiwertige Co-Komplex zerstört und damit die Elektronenaustauschreaktion unterbrochen (Zeitpunkt t).

#### b) Trennung der beiden Wertigkeitsstufen

Zur Aufarbeitung der entnommenen Probe füllt man den Meßkolben mit dest. Wasser auf 25 ml auf und pipettiert 5 ml davon in einen Scheidetrichter. Hier erfolgt nun die Trennung der beiden Wertigkeitsstufen des Kobalts durch mehrmaliges Ausschütteln des  $Co(II)$ -Rhodanid-Komplexes mit Aether-Amylalkohol 1 : 1.

Da es sich um die Trennung zweier radioaktiver Substanzen handelt, ist zur Vermeidung einer größeren gegenseitigen Kontamination ein besonders sorgfältiges Arbeiten notwendig. Im einzelnen wird die Analysenprobe von 5 ml Volumen mit 1,5 g Ammonrhodanid versetzt und zweimal mit 5 ml Aether-Amylalkohol ausgeschüttelt. Die dabei anfallenden blauen

Lösungen des Rhodanidkomplexes in der organischen Phase werden vereinigt.

Nach Zugabe von 5 mg inaktivem  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 1 ml Wasser zu der wäßrigen Phase wird erneut zweimal mit je 3 ml Aether-Amylalkohol ausgeschüttelt.

Zur Reinigung der gesammelten organischen Phasen werden diese nach Zugabe von 5 mg inaktivem  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  zweimal mit einer Mischung aus 3 ml 45%iger  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösung und 3 ml 2n HCl ausgeschüttelt.

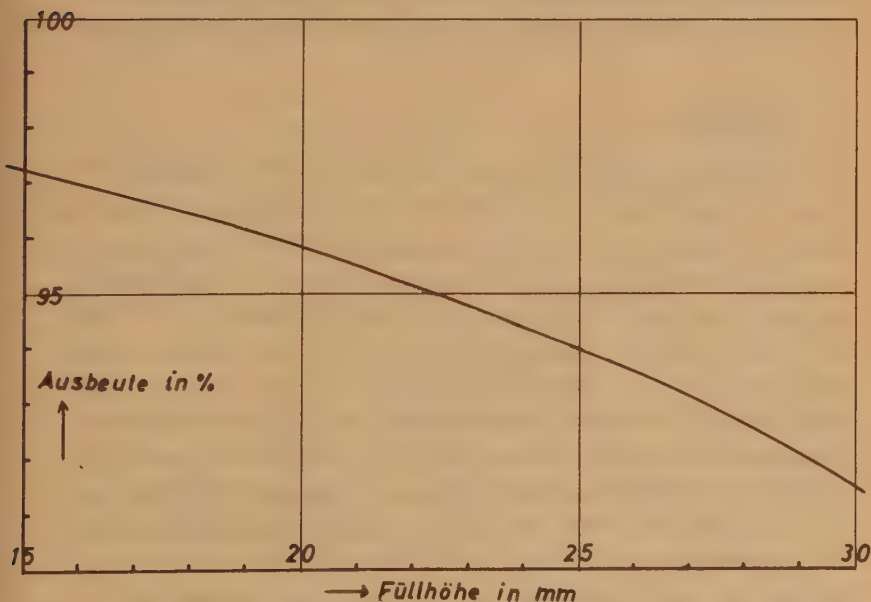
Die gesamte wäßrige Phase schüttelt man schließlich noch einmal mit 5 ml Aether-Amylalkohol aus und gibt sie dann in ein Meßglas von 18 mm Durchmesser und 120 mm Höhe. Die blaue Aether-Amylalkohol-Lösung wird in einer 25 ml Eindampfschale durch Bestrahlen mit einer Infrarot-Lampe auf ungefähr 10 ml eingeeengt und dann ebenfalls in ein Meßglas überführt, in dem sie vorsichtig mit Hilfe einer Infrarot-Lampe auf eine Flüssigkeitshöhe von 20 mm bis 30 mm eingedampft wird.

#### 4. Aktivitätsmessung

Zur Messung der Aktivität wurde die  $\gamma$ -Strahlung des  $^{60}\text{Co}$  benutzt. Das hat den Vorteil, daß die bei  $\beta$ -Strahlern immer zu berücksichtigende Selbstabsorption vernachlässigt werden kann. Als Meßgerät wurde der Szintillationszähler FH 421/Z 11 verwendet, dessen Szintillator aus einem thalliumaktivierten Natrium-Jodid-Kristall besteht, der mit einem Bohrloch von 18 mm lichter Weite und 38 mm Tiefe versehen ist. Entsprechend der vorher ermittelten Plateaukurve wurde bei einer Spannung von 1340 V und einer Eingangsempfindlichkeit von 50 mV gemessen. Der Szintillationszähler war durch eine 5 cm dicke Bleischicht abgeschirmt.

Zur Erreichung einer guten Reproduzierbarkeit der Aktivitätsmessungen muß die Abhängigkeit der Zählausbeute von der Füllhöhe der Lösung im Meßglas berücksichtigt werden. Mit zunehmender Füllhöhe nimmt die Zählausbeute ab, da ein Teil der Strahlung wegen der geometrischen Verhältnisse verloren geht.

Zur quantitativen Bestimmung dieses Effektes wurden mehrere Meßgläser mit einer bestimmten Menge an  $^{60}\text{Co}$ -Lösung versetzt und die Impulsrate für verschiedene Flüssigkeitshöhen ermittelt. Als Ergebnis dieser Messungen erhält man eine Eichkurve, wie sie in Abb. 7 zu sehen ist. Auf der Abszisse ist die Flüssigkeitshöhe in mm aufgetragen, auf der Ordinate die entsprechende Zählausbeute in %. 100%ige Ausbeute erhält man für Flüssigkeitshöhen unterhalb 4 - 6 mm. Bei den tatsächlich anfallenden



**Abb. 7:** Zählausbeute in Abhängigkeit von der Füllhöhe

Probelösungen muß man sich wegen der darin enthaltenen Salze damit begnügen, auf Flüssigkeitshöhen von 20 bis 30 ml einzudampfen und den damit verbundenen Fehler in der Aktivitätsmessung mit Hilfe der Eichkurve zu eliminieren.

## 5. Vorversuche

Die Trennung der beiden Wertigkeitsstufen des Kobalts wurde in einigen Vorversuchen auf seine Brauchbarkeit untersucht. Dazu wurden mehrere Trennungen durchgeführt, wobei immer einer der beiden Stoffe radioaktiv markiert war. Als maximale Kontamination des inaktiven Anteils durch den aktiven wurde ein Wert von 0,15 % der eingesetzten Aktivität gefunden. Lewis und Mitarbeiter<sup>(24)</sup> geben 0,05 % an, Hartmann und Groos<sup>(12)</sup> 0,17 %. In jedem Falle ist der durch die Kontamination verursachte Fehler von geringem Einfluß auf die Genauigkeit der Meßwerte.

## 6. Auswertung

Am Beispiel eines Versuchs, der bei 35,0°C in wäßriger Lösung durchgeführt wurde, soll die Auswertung der beobachteten Meßwerte geschildert werden. Die Konzentration beider Kobalt-Komplexe beträgt 0,014 mol/l. Gemessen werden die Aktivitäten des zwei- und dreiwertigen Kobalts, im folgenden als  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Co}^{3+}$  bezeichnet, in Impulsen pro Minute. Um den statistischen Meßfehler  $\Delta N = \sqrt{N}$  für die Aktivitätsmessung klein zu halten, wird jeweils 10 Minuten lang gemessen. Aus je drei solcher Messungen wird ein Mittelwert gebildet, von dem die Nullrate, die im Mittel 300 Impulse/min betrug, abgezogen wird. Nun muß noch die durch die Füllhöhe der Lösung im Meßglas verursachte Ausbeuteminderung mit Hilfe der Eichkurve (Abb. 7) korrigiert werden. Die so erhaltenen Aktivitätswerte in Impulsen pro Minute sind in Tabelle 11 mit der dazugehörenden Reaktionsdauer  $t$  angegeben.

Tabelle 11: Lösungsmittel Wasser,  $t = 35,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

| Probe Nr. | t [h] | x (Akt.Co <sup>2+</sup> ) | y (Akt.Co <sup>3+</sup> ) | x + y  |
|-----------|-------|---------------------------|---------------------------|--------|
| 1         | 7, 23 | 11 286                    | 290                       | 11 576 |
| 2         | 26,05 | 10 731                    | 896                       | 11 627 |
| 3         | 52,00 | 9 915                     | 1 678                     | 11 593 |
| 4         | 74,25 | 9 334                     | 2 269                     | 11 603 |
| 5         | 95,93 | 8 805                     | 2 778                     | 11 583 |

Für die Aktivitätsverteilung nach unendlich langer Reaktionsdauer gilt bei gleichen Konzentrationen der beiden Reaktionsteilnehmer entsprechend (25)  $x_\infty = y_\infty = 1/2 x_0$ . Die Gesamtaktivität  $x_0$ , die ja zu jeder Zeit gleich  $x + y$  ist, wird zweckmäßig durch Mittelung aus den in der letzten Spalte der Tabelle 11 angegebenen Werten bestimmt. Für  $x_\infty$  ergibt sich danach ein Wert von 5 800 Impulse/min.

Zur weiteren Auswertung wird entsprechend (21) der Ausdruck  $-\lg(1 - y/x_\infty)$  bzw.  $\lg(1 - x/x_\infty)$  gegen die Zeit  $t$  aufgetragen (Tabelle 12). Für  $\lambda$ , die Neigung der resultierenden Geraden (Abb. 8), erhält man durch graphische Auswertung:

$$\lambda = 0,00649$$

Nach (24) folgt daraus mit  $a = b = 0,014 \text{ mol/l}$ :

$$k_{II} = \frac{0,00649}{0,028} = 0,232 [\text{h}^{-1}]$$

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde der Versuch unter gleichen Bedingungen wiederholt. Es wurde ein Wert von  $0,226 [\text{h}^{-1}]$  für  $k_{II}$  gefunden, was einer Abweichung gegenüber dem ersten Wert von 2,6 % entspricht.

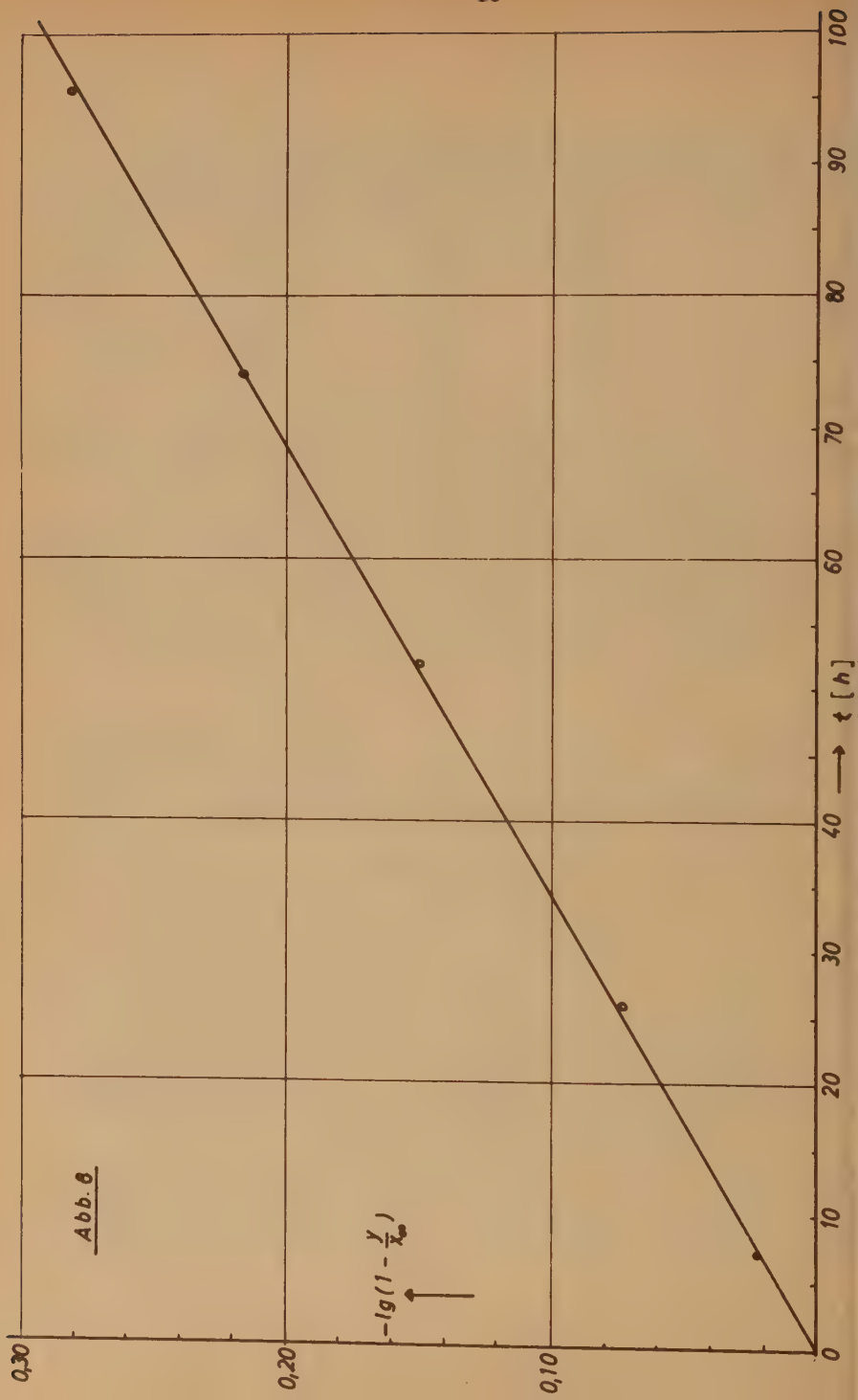


Tabelle 12:

| Reaktionsdauer t [h] | $-\lg (1 - y/x_{\infty})$ | $\lg (1 - x/x_{\infty})$ |
|----------------------|---------------------------|--------------------------|
| 7,23                 | 0,0253                    | 0,0223                   |
| 26,05                | 0,0716                    | 0,0728                   |
| 52,00                | 0,1503                    | 0,1481                   |
| 74,25                | 0,2165                    | 0,2152                   |
| 95,93                | 0,2871                    | 0,2827                   |

7. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels (Dioxan-Wasser-Mischungen)

Da es von besonderem theoretischem Interesse ist, das Reaktionsverhalten in ideal verdünnten Lösungen zu studieren, wurde zunächst versucht, die Konzentrationen der beiden Reaktionspartner soweit zu erniedrigen, daß der interionische Salzeffekt durch Verwendung der Grenzgleichung (41, Teil III) eliminiert werden kann. Da der Gültigkeitsbereich der Grenzgleichung bis zu Ionenstärken von etwa 0,01 reicht, ist es notwendig, Konzentrationen  $\leq 10^{-3}$  mol/l für beide Komponenten zu verwenden.

In einer ersten Versuchsreihe wurde zunächst die Ionenstärke schrittweise von  $\mu = 1$  bis  $\mu = 0,01$  erniedrigt. Es zeigte sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit für kleine Konzentrationen nicht in dem Maße abnahm, wie theoretisch zu erwarten war. Auch die Reproduzierbarkeit der Messungen wurde im Bereich sehr kleiner Ionenstärken schlechter. Der Grund dafür ist einmal in der großen Sauerstoffempfindlichkeit der Reaktion zu suchen, die sich ja um so stärker bemerkbar macht, je kleiner die verwendeten Konzentrationen sind, zum anderen kann auch zunehmende Wandkatalyse eine Rolle spielen. Daß die Reaktion von der Wandung der Apparatur katalysiert wird, beobachteten schon Lewis und Mitarbeiter<sup>(22)</sup>. In einer speziellen

Versuchsanordnung ermittelten sie für Konzentrationen von 0,0895 mol/l an beiden Reaktionspartnern eine heterogene Katalyse bis zu 4 % und für 0,017 mol/l bis zu 8,6 %.

Wegen der erwähnten experimentellen Schwierigkeiten wurde für die Versuche zur Bestimmung des DK-Einflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit ein Konzentrationsbereich gewählt, in dem die Meßergebnisse gut reproduzierbar sind, und andererseits aber auch eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung möglich ist.

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit einer Konzentration von 0,014 mol/l an beiden Ausgangsstoffen durchgeführt. Dazu wurden 2,415 g  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  in 490 ml Lösungsmittel gelöst. Nach Zugabe von 10 ml der  $\text{CoCl}_2$ -Vorratslösung (33,313 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml dest. Wasser) war die Reaktionslösung von 500 ml 0,014 molar an beiden Kobalt-Komplexen.

In Vorversuchen zeigte sich, daß das zur Erniedrigung der DK zu Wasser zugesetzte Dioxan gut gereinigt werden mußte, um Abweichungen von den für die Reaktion in Wasser gefundenen Gesetzmäßigkeiten zu vermeiden. Ursache dafür dürften sauerstoffhaltige Verunreinigungen im Dioxan, insbesondere Peroxyde, sein, die selbst bei sorgfältiger Lagerung durch Licht- und Sauerstoffeinwirkung entstehen können.

Die Reinigung des Dioxans wurde nach folgender Vorschrift durchgeführt<sup>(23)</sup>: 600 ml Dioxan (puriss. Merk) werden mit 60 ml 2n HCl 8 Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Gleichzeitig wird ein kontinuierlicher Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Danach setzt man eine größere Menge KOH-Plätzchen zu und läßt über Nacht die Lösung stehen. Die klare Lösung wird darauf abgegossen, mindestens 5 Stunden lang über Na-Draht am Rückfluß gekocht und schließlich abdestilliert.

Zur Prüfung auf Reinheit des Dioxans eignet sich Schiffssches Reagenz. Gereinigtes Dioxan bleibt einige Tage lang bei Aufbewahrung im Dunkeln unverändert.

Zur Untersuchung der DK-Abhängigkeit der Reaktion wurden zunächst Versuche bei  $50,0^{\circ}\text{C}$  in vier verschiedenen Dioxan-Wasser-Mischungen durchgeführt. Versuchsgang und Auswertung stimmen mit dem bisher Gesagten überein, es wird lediglich vor Auffüllen der Ausgangslösung auf 490 ml die für den jeweiligen Versuch erforderliche Dioxanmenge zugegeben.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 13 angegeben. Die den jeweiligen Mischungen entsprechenden DK-Werte wurden durch graphische und rechnerische Interpolation aus Literaturwerten<sup>(37)</sup> erhalten.

Tabelle 13: RG in Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels  
Dioxan-Wasser-Mischungen.  $t = 50,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

| Vers. Nr. | Gew.-% Dioxan | $\epsilon$ | $\lambda$ | $k_{II}$ | $\lg k_{II}$ |
|-----------|---------------|------------|-----------|----------|--------------|
| 35        | 0             | 69,85      | 0,01202   | 0,4293   | -0,367       |
| 30        | 10,35         | 61,25      | 0,01382   | 0,4936   | -0,307       |
| 36        | 20,70         | 52,88      | 0,01782   | 0,6365   | -0,196       |
| 55        | 20,70         | 52,88      | 0,01764   | 0,6299   | -0,201       |
| 47        | 20,70         | 52,88      | 0,01819   | 0,6500   | -0,187       |
| 31        | 31,05         | 44,55      | 0,03984   | 1,458    | +0,164       |

# 8. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Ionenstärke

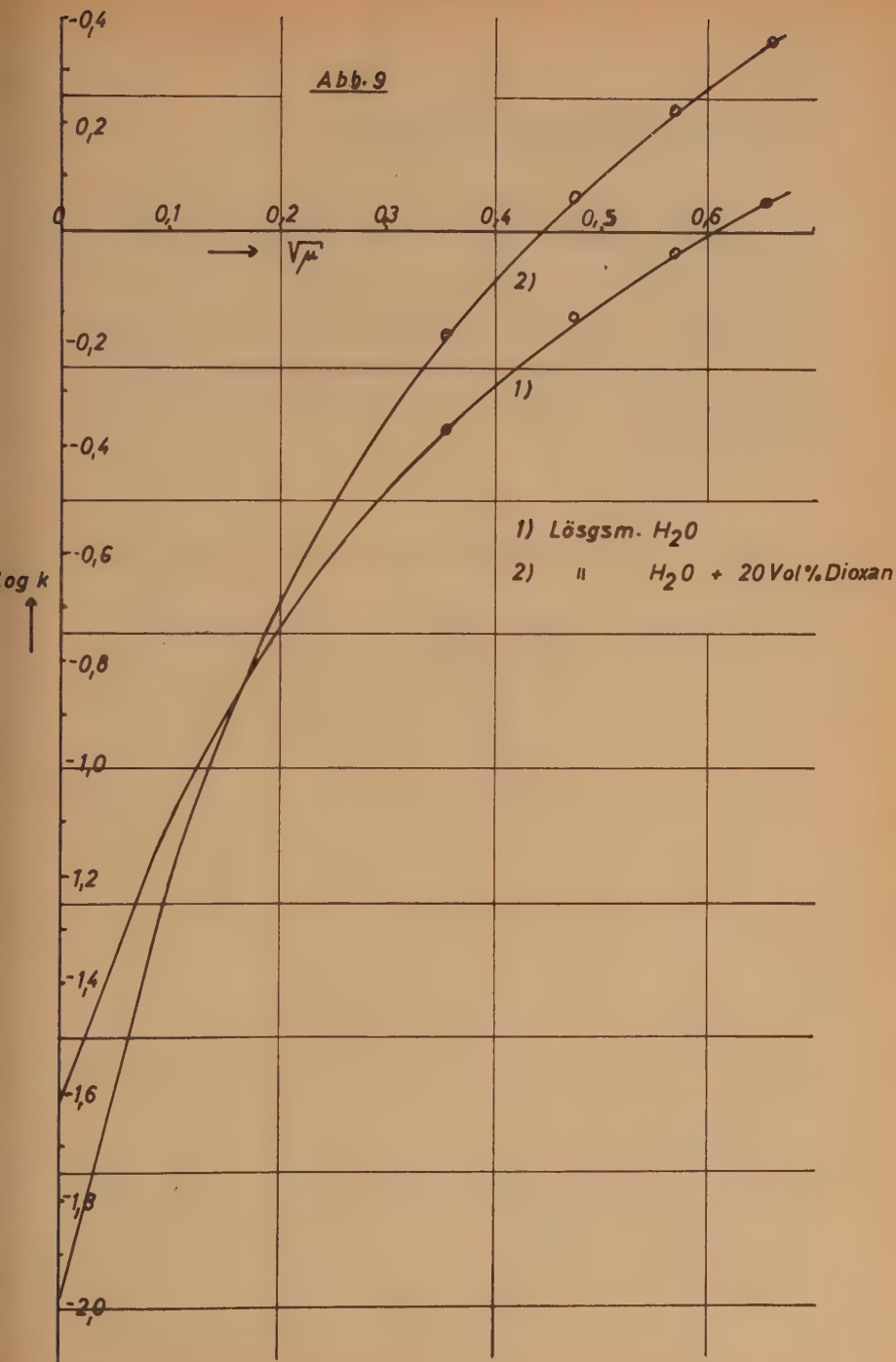
Aus den in Tabelle 13 angegebenen Versuchsergebnissen ist zu ersehen, daß die Geschwindigkeit der Elektronenaustauschreaktion mit sinkender DK zunimmt. Da die Versuche bei einer Ionenstärke von

$$\mu = 1/2 \sum c_i z_i^2 = 0,126$$

durchgeführt wurden, hat man mit einem relativ großen Einfluß des primären Salzeffektes auf die Reaktion zu rechnen. Um eine Aussage über das Verhalten der Reaktion bei unendlicher Verdünnung machen zu können, ist die Eliminierung des Salzeffektes notwendig. Da der Gültigkeitsbereich der Debye-Hückelschen Grenzgleichung überschritten ist, soll versucht werden, die Extrapolation auf  $\mu = 0$  mit Hilfe der Beziehung

$$\ln k = \ln k_0 + \frac{z_A z_B e^2}{\xi \bar{k} T (1 + a\alpha)} \chi \dots\dots\dots (26)$$

vorzunehmen (Einzelheiten in Teil III). Als einziger freier Parameter dieser Gleichung muß  $a$  empirisch bestimmt werden. Dazu wurde in zwei Versuchsreihen die Abhängigkeit der RG von der Ionenstärke in Wasser und in Wasser mit 20 Vol.-% Dioxan-Zusatz bei einer Temperatur von 50°C bestimmt. Die Variation der Ionenstärke erfolgte durch Zusatz von NaCl (p.A. Merk). In Tabelle 14 (s. Anhang) sind die Meßergebnisse zusammengestellt. Abb. 9 zeigt eine graphische Darstellung von  $\log k$  gegen  $\sqrt{\mu}$ . Mit einem Wert von 7 Å für  $a$  lassen sich die Meßpunkte gut durch Gleichung (26) darstellen. Wie man aus Abb. 10 sieht, kehrt sich die Richtung des DK-Einflusses um, wenn man zu ideal verdünnten Lösungen übergeht: die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit sinkender DK ab.

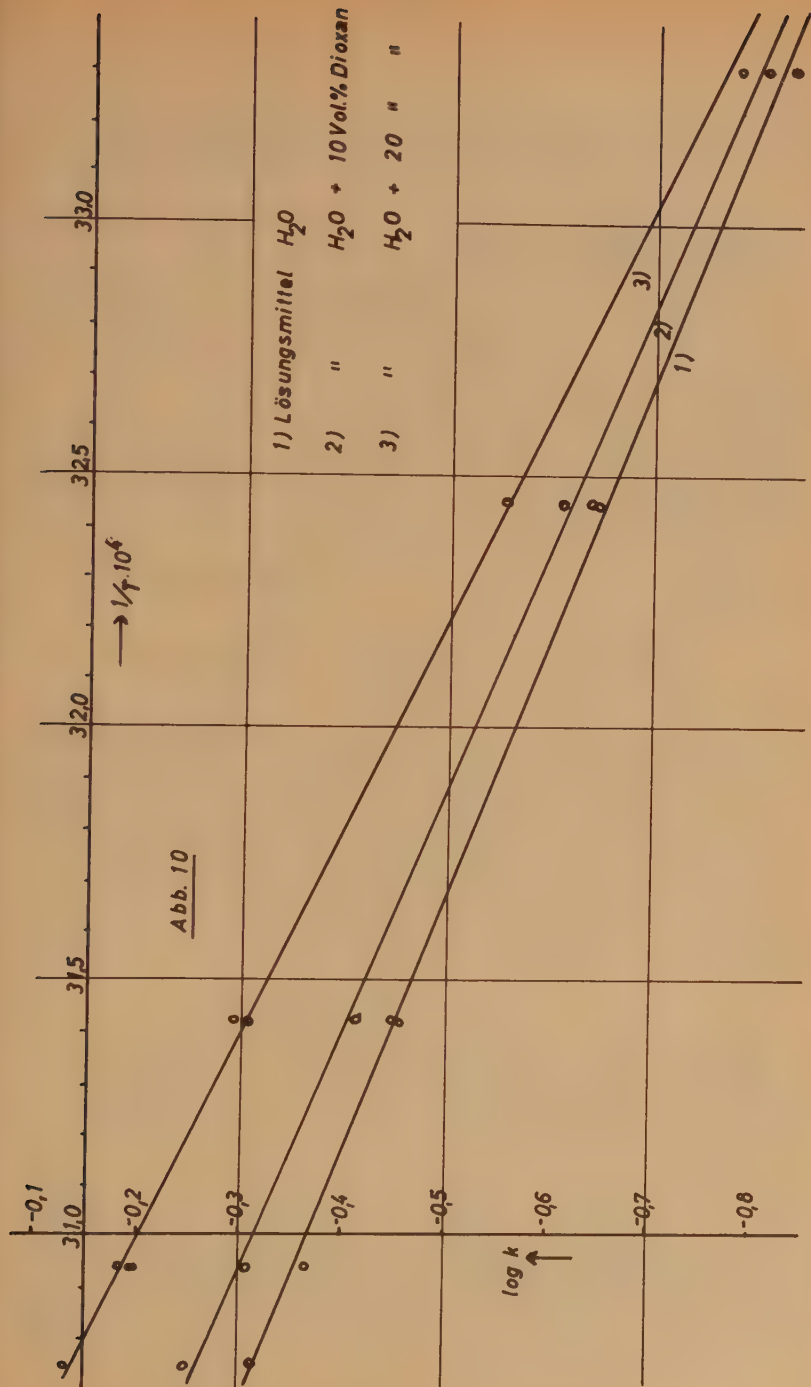


## 9. Temperaturabhängigkeit der Reaktion

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion wird im Bereich von  $26,5^{\circ}\text{C}$  bis  $52^{\circ}\text{C}$  in Lösungsmitteln verschiedener Zusammensetzung bestimmt. Die Meßwerte sind in Tabelle 15 (s. Anhang) angegeben. Abb. 10 zeigt die Arrheniusschen Geraden für drei verschiedene Wasser-Dioxan-Mischungen. Die durch Ausgleichsrechnung nach (16) ermittelten Aktivierungsenergien sind mit den dazugehörenden DK-Werten bei  $35,0^{\circ}\text{C}$  in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16: Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der DK

| Vol.-% Dioxan | DK bei $35,0^{\circ}\text{C}$ | $E_A$ [kcal/mol] |
|---------------|-------------------------------|------------------|
| 0             | 74,88                         | $9,11 \pm 0,40$  |
| 10            | 65,98                         | $9,79 \pm 0,40$  |
| 20            | 57,12                         | $11,24 \pm 0,50$ |



### III. Diskussion der Meßergebnisse

#### A. Theoretische Grundlagen

Zur Herleitung einer brauchbaren Theorie, die den Einfluß des Lösungsmittels auf Ionenreaktionen beschreibt, ist es zweckmäßig, die mit der mikroskopischen Struktur von Lösungen zusammenhängenden komplizierten Fragen zunächst zu vernachlässigen und das Lösungsmittel als ein Kontinuum zu betrachten, dessen physikalische Eigenschaften durch makroskopische Größen gekennzeichnet werden. Die für die Beschreibung der energetischen Wechselwirkung zwischen den in Lösung befindlichen Ionen charakteristische Größe ist die Dielektrizitätskonstante (DK) des Mediums.

Scatchard<sup>(14)</sup> geht in seinen theoretischen Betrachtungen über die Coulombsche Wechselwirkung zweier miteinander reagierender Ionen davon aus, daß die für eine Reaktion charakteristische wahre Aktivierungsenergie sich aus zwei Komponenten  $E$  und  $E_e$  zusammensetzt, wobei  $E_e$  den elektrostatischen Anteil an der Gesamtenergie darstellt. Unter der wahren Aktivierungsenergie  $E'$  ist die für das Zustandekommen der Elementarreaktion erforderliche Mindestenergie zu verstehen, also die Höhe der Potentialschwelle, die beim Übergang vom Ausgangszustand in den Endzustand überwunden werden muß.

Die elektrostatische Wechselwirkung zweier Ionen kann für den Fall, daß der Einfluß der übrigen in Lösung befindlichen Ionen vernachlässigbar klein ist, durch das Coulombsche Gesetz beschrieben werden:

$$E_e^0 = \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon r} \dots\dots\dots (27)$$

$z_A e$  und  $z_B e$  sind die Ladungen der beiden miteinander reagierenden Ionen,  $r$  bedeutet den für eine Reaktion zwischen A und

B notwendigen Minimalabstand. Der Index o soll anzeigen, daß die Beziehung nur für ideal verdünnte Lösungen gültig ist.

Unter Verwendung von (27) und unter Einbeziehung statistischer Überlegungen wurde von Scatchard für die Geschwindigkeitskonstante die folgende Beziehung abgeleitet:

$$\ln k^o = \ln k_{\infty}^o - \frac{z_A z_B e^2}{\bar{k} T r \epsilon} \dots\dots\dots (28)$$

$k^o$  ist darin die Geschwindigkeitskonstante in einem hypothetischen Lösungsmittel der DK  $\epsilon = \infty$ ,  $\bar{k}$  die Boltzmann-Konstante.

Für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der DK folgt dann aus (28)

$$\frac{d \ln k^o}{d(1/\epsilon)} = - \frac{z_A z_B e^2}{\bar{k} T r} \dots\dots\dots (29)$$

Nach (29) sollte die Geschwindigkeit von Reaktionen zwischen Ionen gleichen Vorzeichens mit abnehmender DK des Lösungsmittels abnehmen, zwischen Ionen ungleichen Vorzeichens zunehmen. Im Falle von Lösungen endlicher Ionenstärke muß zusätzlich die interionische Wechselwirkung berücksichtigt werden.

# 1. Der kinetische Salzeffekt

Die interionische Wechselwirkung führt zu Abweichungen von den bekannten Gesetzen der chemischen Kinetik, nach denen die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration der Reaktions Teilnehmer proportional ist. Auch die naheliegende Vorstellung, an Stelle der Konzentrationen die Aktivitäten der reagierenden Stoffe zu setzen, vermag den experimentellen Ergebnissen nicht gerecht zu werden. Dagegen entwickelten Brönsted<sup>(38)</sup> und Bjerrum<sup>(39)</sup> eine Theorie, die die Wirkung von Salzzusätzen auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen quantitativ beschreibt.

Analog den Vorstellungen der heutigen "transition state theory" nahm Brönsted an, daß zwei miteinander reagierende Stoffe beim Zusammenstoß einen kritischen Komplex bilden, der sich mit den Ausgangsstoffen im Gleichgewicht befindet und seinerseits in die Endprodukte zerfällt. Die Geschwindigkeit der Reaktion



ist der Konzentration des kritischen Komplexes  $[X]$  proportional. Unter Verwendung der Beziehung für die Gleichgewichtskonstante

$$K_c = \frac{a_X}{a_A a_B} = \frac{c_X}{c_A c_B} \frac{f_X}{f_A f_B} \quad \dots\dots\dots (31)$$

ergibt sich für die Reaktionsgeschwindigkeit der Ansatz:

$$-dc_A/dt = k \cdot c_X = k \cdot K_c \cdot c_A \cdot c_B \frac{f_A f_B}{f_X} = k^0 c_A c_B \frac{f_A f_B}{f_X} \quad \dots\dots (32)$$

Darin bedeuten  $a$  die Aktivität und  $f$  den Aktivitätsfaktor der jeweiligen Ionensorte.

Ein Vergleich mit der Geschwindigkeitsgleichung bimolekularer Reaktionen

$$RG = k c_A c_B \quad \dots\dots\dots (33)$$

zeigt, daß

$$k = k^0 \frac{f_A f_B}{f_X} \quad \dots\dots\dots (34)$$

ist und damit von den Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Ionen und des kritischen Komplexes abhängt. Der Faktor

$$F = \frac{f_A f_B}{f_X}$$

wird als kinetischer Aktivitätsfaktor bezeichnet. Er kann im Gültigkeitsbereich der Debye-Hückelschen Grenzgleichung vorausgerechnet werden, wenn man annimmt, daß die Ladung des kritischen Komplexes gleich der Summe der Ladungen der reagierenden Ionen ist.

Nach der Theorie von Debye und Hückel errechnet sich der mittlere Aktivitätskoeffizient eines Ions i mit der Ladung  $z_i e$  zu

$$\ln f_i = - \frac{z_i^2 \cdot e^2}{\bar{\epsilon} T} \cdot \frac{\kappa}{1 + a\kappa} \dots\dots\dots (35)$$

$\kappa$  ist durch die folgende Beziehung definiert:

$$\kappa^2 = \frac{8 \pi e^2 N_L}{1000 \bar{\epsilon} kT} \cdot \mu \dots\dots\dots (36)$$

$\mu$  ist die Ionenstärke:  $\mu = 1/2 \sum c_i z_i^2 \dots\dots\dots (37)$

$a$  bedeutet den Minimalabstand, auf den sich ein beliebiges Ion dem Zentralion nähern kann. Er wird als mittlerer Ionen-durchmesser bezeichnet.

Für den kinetischen Aktivitätsfaktor erhält man durch Einsetzen von (36)

$$\hookrightarrow \ln F = - \frac{e^2}{2 \bar{\epsilon} kT} \cdot \frac{\kappa}{1 + a\kappa} [z_A^2 + z_B^2 - (z_A + z_B)^2] \dots (38)$$

$$\ln F = - \frac{e^2}{2 \bar{\epsilon} kT} \cdot \frac{\kappa}{1 + a\kappa} (- 2z_A z_B)$$

Für die RG-Konstante folgt dann

$$\ln k = \ln k^0 + \frac{z_A z_B \cdot e^2}{\bar{\epsilon} kT (1 + a\kappa)} \dots\dots\dots (39)$$

oder in etwas anderer Schreibweise

$$\log k = \log k^0 + \frac{2Az_A z_B \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a \sqrt{\mu}} \dots\dots\dots (40)$$

Die Konstanten A und B sind wie folgt definiert:

$$A = \frac{1,8246 \cdot 10^6}{(\bar{\epsilon} T)^{3/2}} \qquad B = \frac{50,29}{(\bar{\epsilon} T)^{1/2}}$$

In genügend verdünnten Lösungen  $\gamma$  für Ionenstärken unterhalb 0,01 - kann der Summand  $B \cdot a \sqrt{u}$  im Nenner von (40) gegenüber 1 vernachlässigt werden, und man erhält die Grenzgleichung

$$\log k = \log k^0 + 2A z_A z_B \sqrt{u} \dots\dots\dots (41)$$

Wegen des Faktors  $z_A z_B$  sollte bei Reaktionen zwischen Ionen gleichen Vorzeichens ein positiver, zwischen Ionen entgegengesetzten Vorzeichens ein negativer Salzeffekt auftreten. Aber nicht nur eine Änderung der Ionenstärke, sondern auch eine Änderung der DK des Lösungsmittels bewirkt einen kinetischen Salzeffekt, da ja der Faktor A in (41) bzw. (40) von  $\epsilon$  abhängt. Untersucht man daher die DK-Abhängigkeit von Ionenreaktionen bei endlichen Ionenstärken, so muß man zunächst den Salzeffekt eliminieren, entweder durch rechnerische Extrapolation nach (41) auf  $\sqrt{u} = 0$  oder, wenn man sich nicht mehr im Gültigkeitsbereich der Grenzgleichung befindet, durch empirische Bestimmung von a in (40) und anschließende Extrapolation auf ideal verdünnte Lösung.

Nach dem bisher Gesagten sind bei Änderungen der DK des Lösungsmittels zwei verschiedene Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen: einmal die aus dem primären Salzeffekt resultierende Abhängigkeit, die im Bereich der Grenzgleichung proportional  $\epsilon^{-3/2}$  geht und zum anderen die durch die elektrostatische Wechselwirkung der beiden reagierenden Ionen bedingte Abhängigkeit proportional  $1/\epsilon$ . Beide Effekte sind immer einander gegenläufig, und je nach Ionenstärke kann der erste oder der zweite überwiegen, oder sie gleichen sich gerade aus, was dann eine DK-Unabhängigkeit vortäuschen kann. Die entsprechende mathematische Beziehung für die RG-Konstante lautet:

$$\ln k = \ln k^0 - \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon k T r} + \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon k T (1 + a \chi)} \chi \dots\dots\dots (42)$$

## 2. Die Aktivierungsenergie

Die Arrheniussche Aktivierungsenergie  $E_A$  ergibt sich empirisch aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

$$E_A = RT^2 \cdot d \ln k / dT \quad \dots\dots\dots (43)$$

R ist die Gaskonstante, T die Temperatur in  $^{\circ}\text{K}$

Im folgenden soll zunächst der Einfluß einer Variation der DK des Lösungsmittels auf die Arrheniussche Aktivierungsenergie untersucht werden. Dabei wird vorausgesetzt, daß zwischen k und  $\epsilon$  die Beziehung (28) tatsächlich besteht:

$$\ln k^0 = \ln k_{\infty}^0 - \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon kT r}$$

Bevor entsprechend (43) die Differentiation nach T vorgenommen werden kann, müssen wir untersuchen, ob  $\epsilon$  und r von der Temperatur abhängen.

Es ist schon lange bekannt, daß die DK vieler Flüssigkeiten mit steigender Temperatur abnimmt. Für eine quantitative Beschreibung dieser Abhängigkeit hat sich die von Abegg<sup>(40)</sup> vorgeschlagene empirische Beziehung bewährt:

$$\epsilon = c e^{-LT} \quad \dots\dots\dots (44)$$

c und L sind darin Konstanten, die die jeweiligen Flüssigkeiten charakterisieren.

Die Größe r in (28) wird physikalisch als der zur Reaktion notwendige Minimalabstand interpretiert. Sie wird aus der Neigung der Geraden bestimmt, die man durch Auftragen von  $\log k$  gegen  $1/\epsilon$  erhält. Diese Bestimmungsmethode hat zur Voraussetzung, daß r selbst unabhängig von der DK ist. Es ist fraglich, ob diese einschränkende Annahme für alle Reaktionen gerechtfertigt ist, ganz besonders bei den hier diskutierten Elektronenaustauschreaktionen. Bei der Diskussion der Meß-

ergebnisse soll auf diesen Punkt noch einmal eingegangen werden.

Zunächst wollen wir mit der Näherungsannahme eines konstanten Reaktionsabstandes  $r$  und der Temperaturabhängigkeit der DK nach (44) die Differentiation der Gleichung (28) nach  $T$  vornehmen.

$k_{\infty}^0$  war eine von elektrostatischen Kräften unabhängige Größe, entsprechend soll die durch Differentiation erhaltene Größe  $E_{A\infty}^0$  ein von elektrostatischen Kräften unbeeinflusster Anteil an der Aktivierungsenergie sein:

$$E_{A\infty}^0 = RT^2 \cdot d \ln k_{\infty}^0 / dT$$

Zur Differentiation des zweiten Gliedes von (28) wird die Kettenregel angewandt. Als Ergebnis erhält man:

$$E_A^0 = E_{A\infty}^0 - \frac{N_L z_A z_B e^2}{\epsilon r} (LT - 1) \dots\dots\dots (45)$$

$N_L$  ist die Loschmidtsche Zahl.

Nach (45) hängt die Aktivierungsenergie außer von  $\epsilon$  selbst noch von dem Faktor  $(LT - 1)$  ab, der die Temperaturabhängigkeit der DK berücksichtigt. Diese Abhängigkeit hat zur Folge, daß eine Änderung der Reaktionstemperatur nicht nur die thermische Energie  $1/2 kT$  der Ionen, sondern gleichzeitig die Höhe der zu überwindenden Potentialschwelle verändert.

Schaltet man die Temperaturabhängigkeit der DK aus, so kommt man zu einer mit der Arrheniusschen Aktivierungsenergie eng verknüpften Größe, die mit  $E_D$  bezeichnet werden soll. Sie wird durch Differentiation von (28) nach der Temperatur erhalten, wobei aber  $\epsilon$  als Konstante behandelt wird oder dadurch, daß in Gleichung (45)  $L = 0$  gesetzt wird:

$$E_D^0 = E_{D\infty}^0 + \frac{z_A z_B e^2 N_L}{\epsilon r} \dots\dots\dots (46)$$

Betrachten wir die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie  $E_D^0$  von der DK des Lösungsmittels für eine Reaktion zwischen gleichsinnig geladenen Ionen, so zeigt sich, daß eine Erniedrigung der DK eine Erhöhung der Coulomb-Barriere und nach (46) auch eine Erhöhung der Aktivierungsenergie  $E_D^0$  zur Folge hat. Durch eine Änderung der Temperatur wird nach Voraussetzung die Coulomb-Barriere nicht verändert.

Mit der Arrheniusschen Aktivierungsenergie ist  $E_D^0$  auf die folgende Weise verknüpft:

$$E_D^0 - E_A^0 = \frac{N_L z_A z_B e^2 L T}{\epsilon r} \dots\dots\dots (47)$$

Auf experimentellem Wege kann  $E_D^0$  direkt gemessen werden, wenn die durch die Variation der Temperatur zwangsläufig bedingte Änderung der DK durch eine Änderung der Lösungsmittelzusammensetzung gerade kompensiert wird.

### 3. Aktivierungsenergie und Salzeffekt

Auch durch die interionische Wechselwirkung wird die Größe der Aktivierungsenergie einer Ionenreaktion beeinflusst. Im Gültigkeitsbereich der Debye-Hückelschen Grenzgleichung folgt durch Differentiation von (41) unter Verwendung von (44) für die Arrheniussche Aktivierungsenergie  $E_A$ :

$$E_A = E_A^0 + 3/2 \frac{N_L z_A z_B e^2 \kappa}{\epsilon} (L T - 1) \dots\dots\dots (48)$$

Faßt man die beiden Beziehungen (45) und (48) zusammen, so erhält man für die Aktivierungsenergie bei endlichen Ionenstärken:

$$E_A = E_A^0 - \frac{N_L z_A z_B e^2}{\epsilon r} (L T - 1) (1 - 3/2 \kappa r) \dots\dots\dots (49)$$

#### 4. Abhängigkeit der Aktionskonstanten PZ von der DK

Im Rahmen der kinetischen Stoßtheorie ist es üblich, die ursprünglich aus der Arrheniusschen Beziehung stammende Konstante A durch ein Produkt PZ zu ersetzen, worin Z die nach der Theorie zu erwartende Zahl der Zusammenstöße repräsentiert, während durch den Stoßfaktor die experimentell gemessenen Abweichungen berücksichtigt werden.

Den Einfluß der DK auf den Stoßfaktor P in ideal verdünnten Lösungen gibt die folgende Beziehung wieder<sup>(41)</sup>:

$$P^0 = e^{-\frac{N_L E_L}{R}} = e^{-\frac{z_A z_B e^2 L}{\bar{k} r \xi}} \dots\dots\dots (50)$$

Für Reaktionen in einem Lösungsmittel, dessen DK gegenüber Änderungen der Temperatur konstant ist, wird der Stoßfaktor  $P^0$  nach (50) wegen  $L = 0$  gleich 1 und damit unabhängig von der DK des Lösungsmittels. In diesem Fall wirkt sich eine Variation der DK lediglich über die Aktivierungsenergie  $E_D$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Die bisher auf der Grundlage der Stoßtheorie abgeleiteten Beziehungen sollen noch kurz in den für die "theory of rate processes" charakteristischen Formulierungen aufgezeigt werden.

Nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten<sup>(42)</sup> gilt:

$$k = \bar{k} T / h \cdot K^\ddagger \dots\dots\dots (51)$$

mit  $\bar{k}$  = Boltzmannkonstante

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum

$K^\ddagger$  = Gleichgewichtskonstante der Aktivierungsreaktion

Unter Verwendung des Formalismus der Thermodynamik erhalten wir für  $K^\ddagger$  :

$$K^\ddagger = e^{-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{+\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \dots\dots (52)$$

oder nach Einsetzen von (52) in (51):

$$k = \frac{\bar{k} T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \dots\dots\dots (53)$$

Vergleicht man die von Scatchard abgeleitete Beziehung für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der DK und der Ionenstärke mit (53)

$$\ln k = \ln k_{\infty}^0 - \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon kT r} + \frac{z_A z_B e^2}{\bar{k}T (1 + a\kappa)} \dots\dots(42)$$

$$\ln k = \ln \frac{\bar{k} T}{h} - \frac{\Delta F^\ddagger}{\bar{k}T} \dots\dots\dots(54)$$

so erhält man für die "freie Aktivierungsenergie"  $\Delta F^\ddagger$ :

$$\Delta F^\ddagger = \bar{k}T(\ln \bar{k}T/h - \ln k_{\infty}^0) + \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon r} - \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon} \frac{\kappa}{1+a\kappa} \dots\dots(55)$$

Darin repräsentiert der erste Summand einen konstanten Anteil an der Aktivierungsenergie, der zweite Summand einen durch elektrostatische Wechselwirkung und der dritte Summand schließlich einen durch den Salzeffekt verursachten Anteil:

$$\Delta F_D^\ddagger = \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon r} \dots\dots\dots(56)$$

$$\Delta F_u^\ddagger = \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon} \frac{\kappa}{1 + a\kappa} \dots\dots\dots(57)$$

Der durch die elektrostatische Wechselwirkung der beiden reagierenden Ionen bedingte Anteil  $\Delta F_D^\ddagger$  an der freien Aktivierungsenergie ist mit dem oben erwähnten, durch das Coulombsche Gesetz beschriebenen Energieanteil  $E_e$  an der wahren Aktivierungsenergie identisch.

Nach den bekannten thermodynamischen Beziehungen erhält man aus (56) und (57) für die Aktivierungsentropie  $\Delta S_D^\ddagger$  und die Aktivierungsenergie  $\Delta H_D^\ddagger$ :

$$\begin{aligned} \Delta S_D^\ddagger &= (\partial \Delta F_D^\ddagger / \partial T)_p = + \frac{z_A z_B e^2}{r \epsilon^2} (\partial \epsilon / \partial T)_p = \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon r} \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \\ \Delta S_D^\ddagger &= - \frac{z_A z_B e^2 L}{r \epsilon} \dots\dots\dots(58) \end{aligned}$$

Wie ein Vergleich von (58) und (50) zeigt, hängen die Aktivierungsentropie und der Stoßfaktor  $P^0$  eng zusammen:

$$P^0 = e^+ \frac{\Delta S_D^\ddagger}{\bar{k}} \dots \dots \dots (59)$$

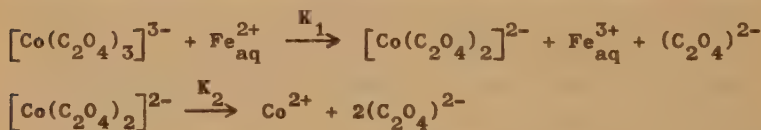
$$\Delta H_D^\ddagger = -T^2 \frac{\partial(\Delta F_D^\ddagger / T)}{\partial T} = -T^2 \frac{z_A z_B e^2}{\epsilon r} \partial(1/T) / \partial T - T^2 \frac{z_A z_B e^2}{r T} \cdot \partial(1/\epsilon) / \partial T$$

$$\Delta H_D^\ddagger = - \frac{z_A z_B e^2}{r \epsilon} (LT - 1) \dots \dots \dots (60)$$

Durch Vergleich von (60) und (45) wird deutlich, daß  $\Delta H_D^\ddagger$  mit dem auf anderem Wege abgeleiteten elektrostatischen Anteil an der Arrheniusschen Aktivierungsenergie übereinstimmt.

#### B. Die Reaktion zwischen $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ und $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+}$

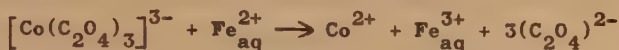
Die Reduktion des Kobalt-Oxalatkomplexes durch  $\text{Fe}^{2+}$  kann durch eine Folge von zwei Teilschritten beschrieben werden:



Bei sehr kleinen Konzentrationen, wie sie für die hier beschriebenen Versuche verwendet wurden, ist der  $\text{Co(II)}$ -Oxalatkomplex praktisch nicht beständig<sup>(20)</sup>. Im Augenblick seines Entstehens zerfällt er sofort entsprechend der obigen Gleichung weiter. Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Bruttoreaktion dürfte daher in Übereinstimmung mit dem gefundenen Zeitgesetz zweiter Ordnung die Reduktion des  $\text{Co(III)}$ -Komplexes und der dazu notwendige Elektronenaustausch zwischen den beiden reagierenden Ionen sein.

Bei der gewählten Meßmethode würde aber der Zerfall des  $\text{Co(II)}$ -Komplexes, selbst wenn er langsam gegenüber dem Reduktionsschritt erfolgte, keinen Einfluß auf die Meßwerte ausüben,

da die Extinktion des Co(III)-Komplexes bei 245 m $\mu$  etwa 30 mal größer ist, als die des Co(II)-Komplexes. Der Auswertung der Meßergebnisse kann daher die Bruttogleichung



zu Grunde gelegt werden.

### 1. Der Salzeffekt

Alle Versuche wurden mit Anfangskonzentrationen von  $9,52 \cdot 10^{-6}$  mol/l für beide Reaktionsteilnehmer durchgeführt. Fremdionen waren nicht zugegen, sodaß sich die Ionenstärke wie folgt errechnet:

$$\begin{aligned} \mu &= 1/2 \sum c_i z_i^2 = 1/2 \cdot 9,52 \cdot 10^{-6} (3 + 3^2 + 2^2 + 2^2) \\ &= 1/2 \cdot 9,52 \cdot 10^{-6} \cdot 20 \\ \mu &= 9,52 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Für so kleine Ionenstärken ist die Grenzgleichung (41) gültig, wie Barrett und Baxendale<sup>(16)</sup> auch experimentell nachweisen konnten, und man erhält für  $k^0$ , die Geschwindigkeitskonstante in ideal verdünnter Lösung:

$$\log k^0 = \log k - 2A z_A z_B \sqrt{\mu} \dots (61)$$

Zur Überprüfung des durch den Salzeffekt verursachten Einflusses auf die Reaktion soll die Rechnung nach (61) für zwei bei verschiedenen DK-Werten gemessene RG-Konstanten durchgeführt werden. Als Meßwerte sind gegeben:

|    |               |    |               |
|----|---------------|----|---------------|
| 1) | T = 293,2°K   | 2) | T = 293,2°K   |
|    | $\xi$ = 80,37 |    | $\xi$ = 66,55 |
|    | log k = 4,758 |    | log k = 5,358 |

Eine Gegenüberstellung der gemessenen log k- und der nach (61) errechneten log  $k^0$ -Werte zeigt, daß die Größen sich nur wenig voneinander unterscheiden:

- |                     |                    |
|---------------------|--------------------|
| 1) $\log k = 4,758$ | $\log k^0 = 4,728$ |
| 2) $\log k = 5,358$ | $\log k^0 = 5,318$ |

Der Einfluß des Salzeffektes auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist für die in den Versuchen verwendete Ionenstärke so gering, daß man sich eine Extrapolation aller  $k$ -Werte auf  $\mu = 0$  ersparen und den weiteren Überlegungen die experimentell ermittelten Konstanten als  $k^0$ -Werte zu Grunde legen kann. Dies ist um so mehr erlaubt, als vor allem die Änderungen der  $k$ -Werte in Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels interessieren, und der Einfluß des Salzeffektes darauf unbedeutend ist.

Ganz analog liegen die Verhältnisse für die Aktivierungsenergie  $E_A$ . Auch hier zeigt sich, daß die nach (48) errechneten  $E_A^0$ -Werte nur geringfügig von den gemessenen  $E_A$ -Werten abweichen (Tabelle 17).

Tabelle 17: Aktivierungsenergie und Salzeffekt.  $\mu = 9,52 \cdot 10^{-5}$

| $\epsilon (20^\circ\text{C})$ | $E_A(\text{exp}) \text{ [kcal]}$ | $E_A^0 \text{ [kcal]}$ |
|-------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| 80,37                         | 11,24                            | 11,29                  |
| 75,92                         | 12,00                            | 12,06                  |
| 71,30                         | 12,53                            | 12,59                  |
| 66,55                         | 12,93                            | 13,01                  |

## 2. Elektrostatische Wechselwirkung der reagierenden Ionen

Nach (29) gilt für die Neigung der Geraden, die durch Auftragen von  $\log k^0$  gegen  $1/\epsilon$  erhalten wird:

$$\text{tg } \alpha = d \ln k / d(1/\epsilon) = - \frac{z_A z_B e^2}{k T r} \dots\dots\dots (29)$$

Mit einem experimentell gemessenen Wert von 247,0 für  $\text{tg } \alpha$  errechnet sich nach (29) für  $r$ , den zur Reaktion notwendigen Mindestabstand, ein Wert von 6,01 Å. Eine Auswertung der

gemessenen DK-Abhängigkeit in dieser Form hat allerdings, wie bereits geschildert, zur Voraussetzung, daß  $r$  konstant und unabhängig von der DK des Lösungsmittels ist.

### 3. Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie

Für die folgenden Überlegungen gehen wir von Gleichung (45) aus:

$$E_A^0 = E_{A\infty}^0 - \frac{N_L z_A z_B e^2}{r \epsilon} (LT - 1)$$

Mit dem experimentell ermittelten Wert von  $6,01 \text{ \AA}$  für  $r$  soll nun die nach (45) zu erwartende Abhängigkeit der Arrhenius-schen Aktivierungsenergie von der DK des Lösungsmittels im Temperaturbereich von  $12^\circ\text{C}$  bis  $30^\circ\text{C}$  für Aethanol-Wasser-Mischungen berechnet werden. Für  $T$  wird eine mittlere Temperatur von  $293,2^\circ\text{K}$  eingesetzt und für die DK die dazu gehörenden Werte.  $L$  wird den Literaturangaben entnommen<sup>(22)</sup>. Das Ergebnis der Rechnung zeigt Tabelle 18:

Tabelle 18: Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der DK

| Gew.-% Aethanol | $\epsilon(20^\circ\text{C})$ | $L$     | $LT - 1$ | $-\frac{N_L z_A z_B e^2}{\epsilon r} (LT-1)$ |
|-----------------|------------------------------|---------|----------|----------------------------------------------|
| 0               | 80,37                        | 0,00472 | 0,3842   | 1 603 cal                                    |
| 7,66            | 75,92                        | 0,00479 | 0,4045   | 1 786 cal                                    |
| 15,47           | 71,30                        | 0,00488 | 0,4315   | 2 029 cal                                    |
| 23,45           | 66,55                        | 0,00497 | 0,4585   | 2 310 cal                                    |

Um  $E_{A\infty}^0$  aus (45) auszurechnen, verwenden wir den für die Aktivierungsenergie in Wasser ( $\epsilon = 80,37$ ) gefundenen Wert von 11,24 kcal für  $E_A^0$ :

$$E_{A\infty}^0 = 11,24 - 1,603 = 9,69 \text{ kcal}$$

Diese Festlegung von  $E_{A\infty}^0$  ist zunächst willkürlich, doch ist das für die folgenden Überlegungen ohne Bedeutung, da nur die Änderungen der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der DK interessieren.

Wir sind nun in der Lage, die Arrheniusschen Aktivierungsenergien für die verschiedenen DK-Werte nach (45) zu berechnen. In Tabelle 19 sind sie zusammen mit den experimentell ermittelten Aktivierungsenergien ( $E_A^{\text{exp}}$ ) angegeben:

Tabelle 19:

| $\xi(20^\circ\text{C})$ | $E_A^{\text{O}}(\text{ber.})$ [kcal] | $E_A^{\text{O}}(\text{exp.})$ [kcal] | $E_A^{\text{O}}(\text{exp.}) - E_A^{\text{O}}(\text{ber.})$ |
|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 80,37                   | $11,24 \pm 0,3$                      | $11,24 \pm 0,3$                      | 0                                                           |
| 75,92                   | $11,42 \pm 0,3$                      | $12,00 \pm 0,3$                      | $0,58 \pm 0,4$                                              |
| 71,30                   | $11,66 \pm 0,3$                      | $12,53 \pm 0,3$                      | $0,87 \pm 0,4$                                              |
| 66,55                   | $11,93 \pm 0,3$                      | $12,93 \pm 0,4$                      | $1,00 \pm 0,5$                                              |

Wie man aus Tabelle 19 sieht, nimmt die gemessene Aktivierungsenergie stärker zu, als nach der Theorie zu erwarten ist. In der letzten Spalte ist der Unterschied zwischen experimenteller und berechneter Aktivierungsenergie angegeben.

Für die Abhängigkeit der Aktivierungsentropie  $\Delta S_D^\ddagger$  von der DK des Lösungsmittels können analoge Überlegungen angestellt werden. Bei Kenntnis von  $E_A$  und  $k$  kann  $\Delta S_D^\ddagger$  unter Voraussetzung der Gültigkeit von (53) berechnet werden. Diese Voraussetzung kann man fallen lassen, wenn man sich nicht für die absolute Größe von  $\Delta S_D^\ddagger$ , sondern nur für ihre Änderung in Abhängigkeit von der DK interessiert. Dann erhält man durch Vergleich der Arrheniusschen Beziehung

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

mit (53) für die Änderung der Aktivierungsentropie:

$$(\Delta S_D^\ddagger)_1 - (\Delta S_D^\ddagger)_2 = R \cdot \ln A_1/A_2 = 4,573(\log A_1 - \log A_2)$$

Die jeweiligen A-Werte können leicht aus der Arrheniusschen Beziehung unter Verwendung der experimentell gefundenen

Aktivierungsenergien errechnet werden. Tabelle 20 bringt die entsprechenden Daten für die Reaktion bei 20°C in Wasser und verschiedenen Wasser-Aethanol-Mischungen. Der Ausdruck  $\Delta S_D^\ddagger(\text{exp.})$  in der letzten Spalte gibt die Änderung der Aktivierungsentropie in dem jeweiligen Lösungsmittel-Gemisch gegenüber der Aktivierungsentropie in Wasser an.

Tabelle 20: Aktivierungsentropie in Abhängigkeit von der DK

| $\xi(20^\circ\text{C})$ | $\log k$ | $\log A$ | $\Delta \log A$ | $\Delta S_D^\ddagger(\text{exp.}) [\text{Cl/mol}]$ |
|-------------------------|----------|----------|-----------------|----------------------------------------------------|
| 80,37                   | 4,757    | 13,140   | 0               | 0                                                  |
| 75,92                   | 4,940    | 13,890   | 0,750           | 3,43                                               |
| 71,30                   | 5,157    | 14,502   | 1,362           | 6,23                                               |
| 66,55                   | 5,358    | 15,001   | 1,861           | 8,51                                               |

Den Daten der Tabelle 20 ist zu entnehmen, daß die experimentell gefundene Aktivierungsentropie mit abnehmender DK zunimmt. Dieses Ergebnis soll nun mit dem nach der Theorie zu erwartenden Zusammenhang verglichen werden.

Nach (58) gilt für die Aktivierungsentropie einer Reaktion in ideal verdünnter Lösung:

$$\Delta S_D^\ddagger = - \frac{z_A z_B e^2 L}{r \xi}$$

Die in Abhängigkeit von der DK errechneten Werte für  $\Delta S_D^\ddagger$  sind in Tabelle 21 angegeben. Um sie mit den Meßwerten vergleichen zu können, wird wieder die Differenz der Entropie in einem beliebigen Lösungsmittel gegenüber dem Wert in Wasser ( $\xi = 80,37$ ) gebildet. Diese Differenz, in Tabelle 21 mit  $\Delta[\Delta S_D^\ddagger(\text{ber.})]$  bezeichnet, nimmt mit abnehmender DK zu, ein Befund, der in seiner Richtung mit den Meßergebnissen übereinstimmt, doch nimmt die experimentelle Aktivierungsentropie stärker zu als nach der Theorie zu erwarten wäre.

Tabelle 21: Aktivierungsentropie in Abhängigkeit von der DK

| $\xi$ (20°C) | $\Delta S_D^\ddagger(\text{ber.})$ [Cl/mol] | $\Delta[\Delta S_D^\ddagger(\text{ber.})]$ [Cl/mol] | $\Delta S_D^\ddagger(\text{exp.})$ |
|--------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------|
| 80,37        | 19,45                                       | 0                                                   | 0                                  |
| 75,92        | 20,91                                       | 1,46                                                | 3,43                               |
| 71,30        | 22,68                                       | 3,23                                                | 6,23                               |
| 66,55        | 24,75                                       | 5,30                                                | 8,51                               |

Zusammenfassend ergibt sich aus dem bisher Gesagten das folgende Bild:

Für die Geschwindigkeit der Reaktion in ideal verdünnter Lösung wird eine deutliche DK-Abhängigkeit gefunden, die im Sinn der Theorie von Scatchard interpretiert werden kann. Der DK-Einfluß auf die Aktivierungsenergie und die Aktivierungsentropie stimmt in seiner Richtung mit der Theorie überein, allerdings wird eine stärkere Erhöhung der Aktivierungsenergie wie auch der Entropie mit abnehmender DK gefunden, als nach der Theorie zu erwarten ist. Es soll im folgenden geprüft werden, ob diese gemessenen Abweichungen physikalisch sinnvoll gedeutet werden können.

Ausgangspunkt der bisherigen theoretischen Überlegungen war, daß die reagierenden Ionen sich auf einen konstanten, vom Lösungsmittel unabhängigen Mindestabstand annähern. Wegen der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen resultiert aus der Annäherung ein bestimmter Anteil an der Gesamtenergie. Die eigentliche Reaktion, die durch den Übergang eines Elektrons von dem Ion niedrigerer zu dem höherer Oxydationsstufe gekennzeichnet ist, wurde außer Acht gelassen. Im folgenden soll daher dieser Elektronenübergang näher untersucht werden.

Bei der hier besprochenen Reaktion haben wir die Bewegung eines Elektrons im Feld eines dreifach positiv geladenen  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ -Ions und eines dreifach negativ geladenen  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ -Ions zu betrachten. Vor Beginn der Reaktion sind die beiden Ionen weit voneinander entfernt, das Elektron befindet sich in der Nähe des  $\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$ -Ions. Nach Annäherung der beiden Ionen auf einen

Mindestabstand  $r$  ist das Elektron in der Lage, auf das  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -Ion "überzuspringen". Im klassischen Bild muß das Elektron dazu einen Potentialberg überwinden, dessen Höhe durch die Coulombsche Anziehungskraft zwischen dem Elektron und dem dreifach positiven Fe-Ion und durch die Coulombsche Abstoßungskraft zwischen dem Elektron und dem dreifach negativ geladenen  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -Ion bestimmt wird. Das bedeutet in der Sprache der Quantentheorie, daß für das Elektron eine bestimmte Wahrscheinlichkeit dafür besteht, in der Nähe des anderen Ions angetroffen zu werden. Diese Wahrscheinlichkeit hängt von dem Abstand der Ionen voneinander und der DK des Mediums oder allgemein von der Gestalt des zu überwindenden Potentialberges ab. Eine Erniedrigung der DK hat eine Erhöhung des Potentialberges und damit eine Verringerung der Übergangswahrscheinlichkeit zur Folge.

Die Übergangswahrscheinlichkeit nimmt allerdings dann wieder zu, wenn der Abstand  $r$  zwischen den reagierenden Ionen weiter verkleinert wird. Dazu werden im allgemeinen die Ionen mit hoher kinetischer Energie befähigt sein, deren Anteil an der Gesamtionenanzahl entsprechend der Arrheniusschen Beziehung mit steigender Temperatur zunimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion wird also stärker, die Aktivierungsenergie nimmt zu. Der Zusammenhang zwischen der vom Elektron zu überwindenden Coulomb-Barriere und der Aktivierungsenergie wird bei dieser Betrachtungsweise deutlich. Verringerung der Elektronenübergangswahrscheinlichkeit kann dadurch kompensiert werden, daß die beiden Ionen sich stärker annähern, was sich im allgemeinen in einer Erhöhung der Aktivierungsenergie der Reaktion bemerkbar macht.

Aus verschiedenen Gründen sind allerdings Aussagen über den Mechanismus von Elektronenaustauschreaktionen im Augenblick noch mehr oder weniger spekulativ. Die Kenntnisse über die Struktur des Übergangszustandes sind gering. Untersuchungen über die Druckabhängigkeit von Elektronenaustauschreaktionen wurden bisher nicht durchgeführt. Problematisch ist weiterhin

die Bedeutung der makroskopischen DK in der Nähe von Ionen. Infolge der hohen Feldstärken gehen die Rotationsfreiheitsgrade der Lösungsmittelmoleküle teilweise verloren, so daß sie sich nicht mehr in das äußere Feld einstellen können<sup>(43)</sup>. Der Wert der DK sinkt daher ab. Im Falle vollständiger dielektrischer Sättigung besteht überhaupt nur noch eine lokale DK von 5, die durch die Verschiebungspolarisation gegeben ist. Mit zunehmender Entfernung von dem Ion steigt dann die DK schnell auf den für das reine Lösungsmittel geltenden Wert an.

Diese Vorstellungen gelten für "nackte Ionen". Im Falle von Komplexionen liegen die Verhältnisse günstiger, so daß hier schon in relativ geringer Entfernung der Wert des reinen Lösungsmittels für die DK verwendet werden kann. Die im Teil II, 5 b, beschriebenen Versuche über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungsmitteln unterschiedlicher Zusammensetzung unterstützen diese Ansicht. Die Abweichungen der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion in Lösungen gleicher DK, die durch in ihrer Struktur unterschiedliche Zusätze organischer Substanzen zu Wasser eingestellt wurde, betrugen nur wenige Prozent.

### C. Die Reaktion zwischen $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ und $[\text{Co(en)}_3]^{2+}$

#### 1. Elektrostatische Wechselwirkung der reagierenden Ionen

Zum Studium des Lösungsmiteleinflusses auf die Reaktion in ideal verdünnter Lösung mußte, wie in Teil II beschrieben wurde, der Salzeffekt eliminiert werden. Dies geschah mit Hilfe der Gleichung (26), wobei ein experimentell bestimmter  $a$ -Parameter von 7 Å verwendet wurde.

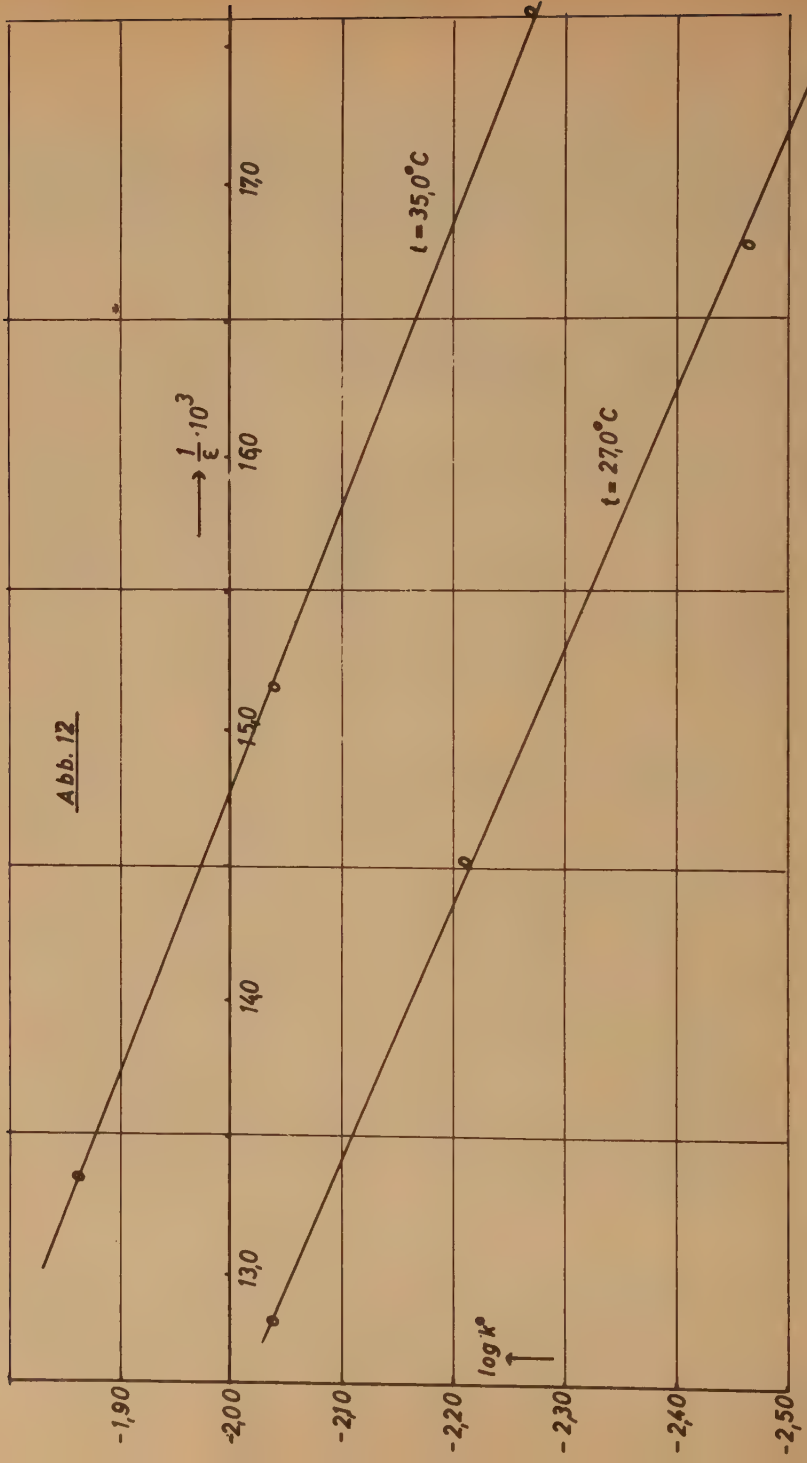
Die auf diese Weise ermittelten  $k^0$ -Werte für mehrere Dioxan-Wasser-Mischungen im Temperaturbereich von 27,0°C bis 52,0°C sind in Tabelle 22 (s. Anhang) zusammengestellt.

Abb. 12 zeigt eine graphische Darstellung der DK-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in ideal verdünnten Lösungen, wobei  $\log k^0$  gegen  $1/\epsilon$  aufgetragen ist. Die entsprechenden Werte für Reaktionstemperaturen von 27,0°C und 35,0°C zeigt Tabelle 23:

**Tabelle 23:** RG in Abhängigkeit von der DK. Wasser-Dioxan-Mischungen

| $t[^\circ\text{C}]$ | Gew.-%-Dioxan | $\epsilon$ | $1/\epsilon \cdot 10^3$ | $\log k^0$ |
|---------------------|---------------|------------|-------------------------|------------|
| 27,0                | 0             | 77,94      | 12,8304                 | -2,040     |
| 27,0                | 10,35         | 68,86      | 14,5222                 | -2,215     |
| 27,0                | 20,70         | 59,64      | 16,7673                 | -2,467     |
| 35,0                | 0             | 74,88      | 13,3547                 | -1,863     |
| 35,0                | 10,35         | 65,98      | 15,1561                 | -2,042     |
| 35,0                | 20,70         | 57,12      | 17,5070                 | -2,272     |

Wie aus Abb. 12 zu erschen ist, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in ideal verdünnten Lösungen mit sinkender DK ab. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den von der elektrostatischen Theorie gemachten Voraussagen, nach denen mit sinkender DK die Annäherung der beiden gleichsinnig geladenen Ionen wegen der steigenden Abstoßungskräfte erschwert wird. Unter Voraussetzung der Gültigkeit von (29) ergibt sich aus dem Anstieg der  $\log k^0 - 1/\epsilon$  -Geraden für den Reaktionsabstand  $r$  bei 27,0°C ein Wert von 13,5 Å. Für 35,0°C ist der entsprechende Wert 14,6 Å. Ein Einfluß des Lösungsmittels auf den Elektronenübergang selbst ist bei dieser Form der Auswertung nicht berücksichtigt.



## 2. Aktivierungsenergie und Salzeffekt

Die Versuche zur Bestimmung der Arrheniusschen Aktivierungsenergie wurden mit Konzentrationen von 0,014 mol/l an beiden Reaktionsteilnehmern durchgeführt. Die Ionenstärke der Reaktionslösung errechnet sich damit zu:

$$\mu = 1/2 \sum c_i z_i^2 = 1/2 \cdot 0,014 \cdot (3^2 + 3 + 2^2 + 2) = 0,126$$

Da für diese Ionenstärke die Grenzgleichung (41) nicht mehr gültig ist, kann  $E_A^0$  nicht direkt nach (48) ermittelt werden, vielmehr ist es notwendig, für jeden einzelnen k-Wert die Extrapolation auf  $\mu = 0$  mit Hilfe von (40) durchzuführen. Die sich aus den so erhaltenen  $k^0$ -Werten ergebenden Arrheniusschen Geraden zeigt Abb. 13. Ein Vergleich der nach (16) errechneten Aktivierungsenergie für die experimentelle Ionenstärke  $\mu = 0,126$  und die extrapolierte Ionenstärke  $\mu = 0$  (Tabelle 24) läßt den beachtlichen Einfluß des primären Salzeffektes auf die Aktivierungsenergie der Reaktion erkennen.

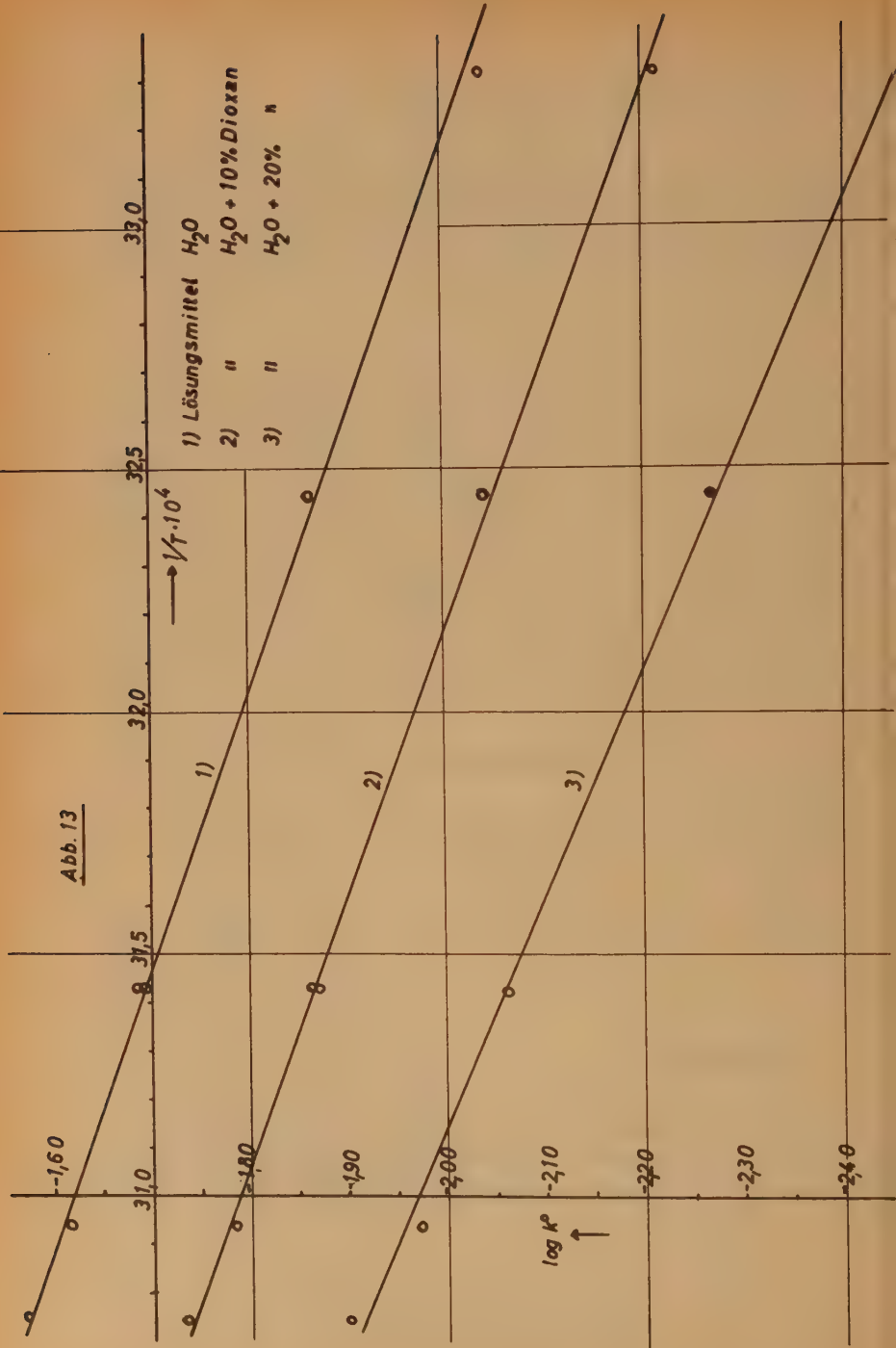
Tabelle 24: Aktivierungsenergie und Salzeffekt.  $\mu = 0,126$

| $\xi(35,0^\circ\text{C})$ | $E_A$ (exp.) [kcal] | $E_A^0$ [kcal] |
|---------------------------|---------------------|----------------|
| 74,88                     | $9,11 \pm 0,4$      | 8,18           |
| 65,98                     | $9,79 \pm 0,4$      | 8,36           |
| 57,12                     | $11,24 \pm 0,5$     | 9,69           |

## 3. Fehlerquellen

Bevor weitergehende Folgerungen für den Mechanismus der Reaktion gezogen werden, sollen die bisherigen Versuchsergebnisse auf ihre Zuverlässigkeit hin überprüft werden.

Abb. 13



Da es sich bei den Reaktionspartnern um zwei- und dreifach positiv geladene Ionen handelt, muß bei höheren Konzentrationen und in Lösungsmitteln niedriger DK mit der Möglichkeit von Ionenassoziationen gerechnet werden. Mit dem Auftreten von Assoziationen in der Reaktionslösung würden aber die der Auswertung zu Grunde gelegten Annahmen zumindest teilweise hinfällig und die aus den Meßwerten gezogenen Folgerungen in Frage gestellt.

Zur Prüfung von Assoziationserscheinungen können optische Methoden herangezogen werden. Für das  $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ -Ion liegen Messungen von Linhard<sup>(44)</sup> vor. Er stellte bei der Aufnahme der Absorptionsspektren verschiedener Co(III)-Komplexsalze eine neue Art von Banden fest, deren Lage in erster Linie durch die in Lösung befindlichen Anionen bestimmt wird und deren Höhe sowohl durch die Konzentration des Salzes als auch durch Zugabe gleichnamiger Ionen beeinflusst wird. Er schloß daraus, daß diese Banden Assoziationsprodukten der Art  $[\text{Co(L)}_3\text{X}]^{2+}$  bis  $[\text{Co(L)}_3\text{X}_3]$  angehören. (L = neutraler, N-haltiger Ligand, X = einwertiges Anion.)

Das Auftreten solcher Banden gibt sich im Spektrum durch eine Verbreiterung der Aminbande nach kleineren Wellenlängen hin zu erkennen. Bei den Salzen der leichteren Halogene tritt das Maximum der Assoziationsbande wegen der Nähe der Aminbande nicht mehr in Erscheinung, dagegen ist es deutlich für das Jodid zu erkennen.

In einer quantitativen Abschätzung des Assoziationsgrades von  $[\text{Co(NH}_3)_6]\text{J}_3$ -Lösungen gibt Linhard für das Gleichgewicht



folgende Werte an ( $100 \beta$  = Assoziationsgrad in %):

|               |        |       |      |     |    |
|---------------|--------|-------|------|-----|----|
| c [mol/l]:    | 0,0001 | 0,001 | 0,01 | 0,1 | 1  |
| 100 $\beta$ : | 1      | 10    | 49   | 89  | 99 |

Die Höhe der angegebenen Assoziationsgrade macht deutlich, daß die Erscheinung der Ionenassoziation selbst in verdünnten Lösungen nicht ohne weiteres zu vernachlässigen ist. Da die Assoziationsbanden als durch die polarisierende Wirkung des Kations nach Rot verschobene Banden der freien Anionen aufgefaßt werden, ist die Polarisierbarkeit des Anions von großer Bedeutung für die Ausbildung von Assoziationsprodukten. Es darf daher als sehr wahrscheinlich gelten, daß der Assoziationsgrad in der Reihenfolge Jodid, Bromid, Chlorid, Fluorid beträchtlich abnimmt.

In Anlehnung an die Untersuchungen von Linhard wurde in eigenen Messungen das Absorptionsspektrum von  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  in Lösungsmitteln verschiedener DK aufgenommen. In Abb. 14 sind die Extinktionskurven von 0,014 molaren  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ -Lösungen in Wasser und verschiedenen Wasser-Dioxan-Mischungen im Wellenlängenbereich von 500 m $\mu$  bis 250 m $\mu$  eingezeichnet. Es zeigt sich, daß mit steigendem Dioxan-Zusatz eine Verschiebung der Aminbande (Maximum bei etwa 250 m $\mu$ ) nach größeren Wellenlängen hin auftritt. Diese Verschiebung wird von Linhard durch das Auftreten einer Assoziationsbande erklärt, deren Maximum von der Aminbande verdeckt wird. Es darf daher gefolgert werden, daß die Bildung von Assoziatien der Form  $[\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}]^{2+}$  mit sinkender DK des Lösungsmittels zunimmt. Da die Lage und Höhe des Maximums der Assoziationsbande für Chloride nicht bestimmt werden können, ist eine Abschätzung des Assoziationsgrades nicht möglich.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Jodiden, da hier das Maximum der Assoziationsbande nicht mehr verdeckt ist. Um diesen Befund für das hier untersuchte System zu demonstrieren, wurde eine 0,014 molare Lösung von  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ , der 0,05 mol/l KJ zugesetzt war, untersucht. Wie erwartet, zeigte sich im Absorptionsspektrum eine deutliche Veränderung, die mit den Linhard'schen Messungen in guter Übereinstimmung steht (Abb. 15). Eine Erniedrigung der DK führt zu einer

Abb. 14

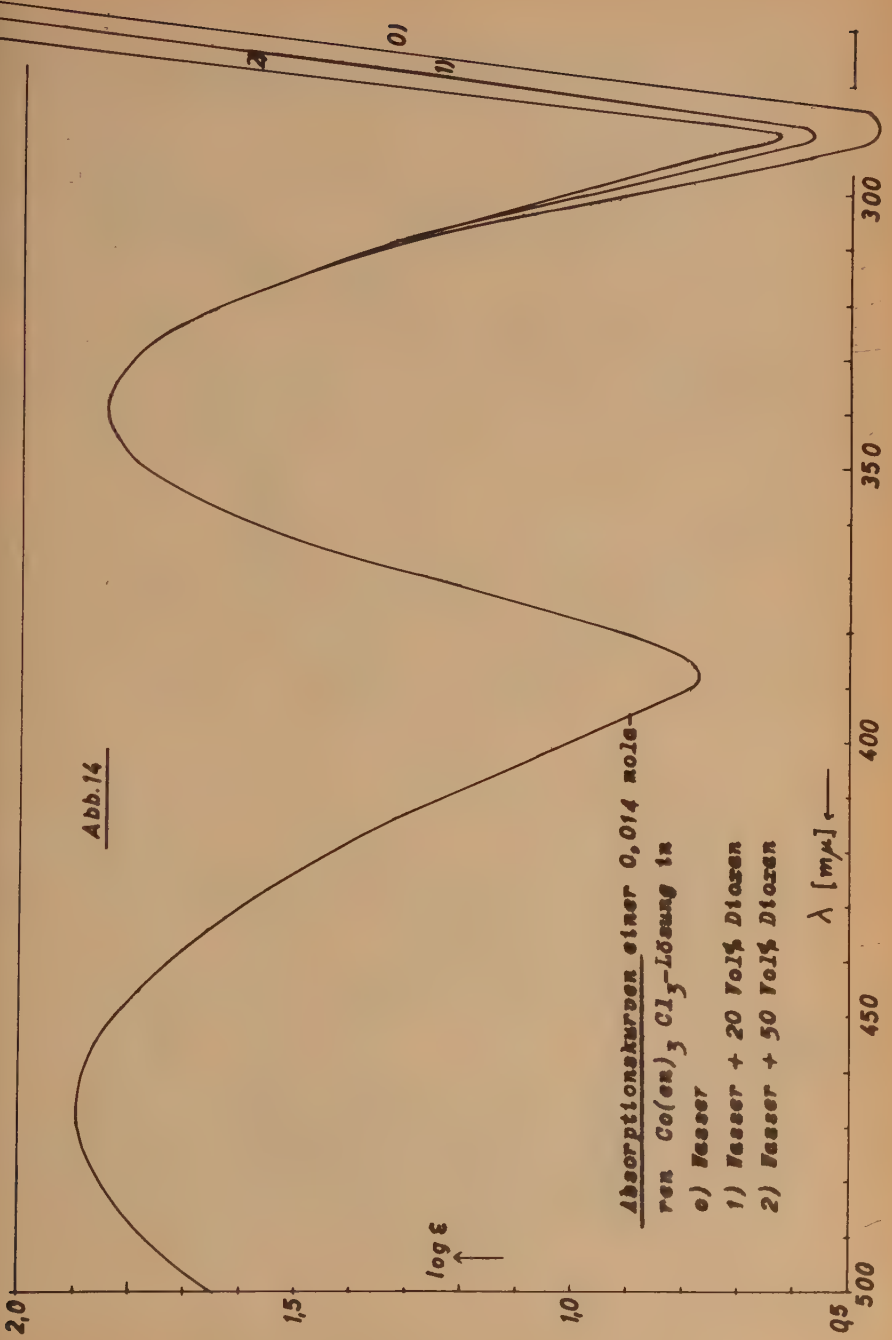
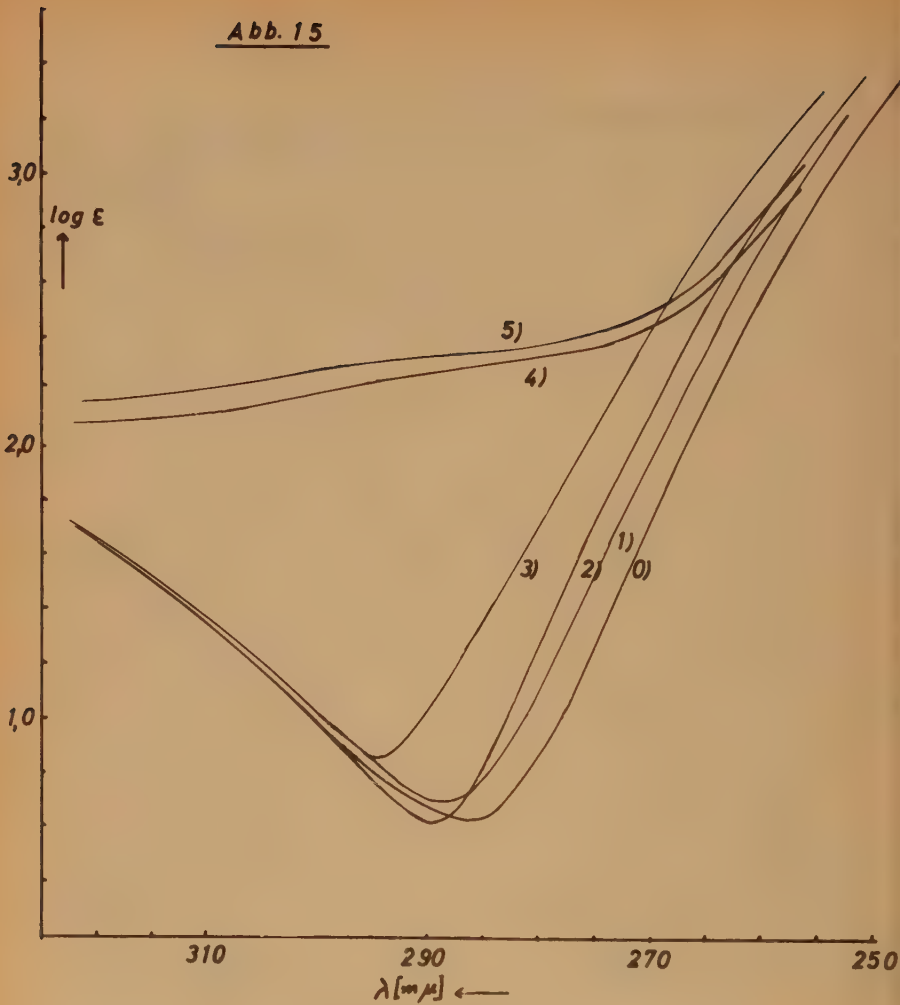


Abb. 15



Absorptionskurven einer 0,014 molaren  $[\text{Co(en)}_3]\text{Cl}_3$ -Lösung:

0) Lösungsmittel Wasser

- 1) " Wasser, Zusatz von 0,25 mol/l NaCl
- 2) " Wasser + 20 Vol.-% Dioxan, Zusatz von 0,25 mol/l NaCl
- 3) " Wasser + 50 Vol.-% Dioxan, Zusatz von 0,25 mol/l NaCl
- 4) " Wasser, Zusatz von 0,05 mol/l KJ
- 5) " Wasser + 20 Vol.-% Dioxan, Zusatz von 0,05 mol/l KJ

Erhöhung der Assoziationsbande (Kurve 5). Ursache für das Auftreten der Bande ist die Bildung des Assoziats  $[\text{Co(en)}_3\text{J}]^{2+}$ .

Auch für Zusätze gleichnamiger Ionen (Zugabe von NaCl zu  $[\text{Co(en)}_3]\text{Cl}_3$ -Lösungen) konnte eine Verschiebung der Aminbande nach größeren Wellenlängen hin beobachtet werden (Abb. 15, Kurve 1).

Es wird aus diesen Untersuchungen deutlich, daß bei den in den Experimenten verwendeten Konzentrationen zumindest für das dreiwertige Komplexsalz mit einer Assoziation in der ersten Stufe gerechnet werden muß:



Wegen der oben erwähnten Verdeckung der Assoziationsbande durch die Aminbande ist es für dieses Gleichgewichtssystem nicht möglich, quantitative Aussagen über den Assoziationsgrad zu machen. Sicherlich wird er wegen der geringeren Polarisierbarkeit des Cl-Anions kleiner sein als für das entsprechende Jodid.

Da die Ladung eines Ions durch Bildung eines Assoziats vermindert wird, sollte sich aus elektrostatischen Gründen die Geschwindigkeit der  $[\text{Co(en)}_3]$ -Reaktion mit steigendem Assoziationsgrad erhöhen. Für die DK-Abhängigkeit der Reaktion in idealer Lösung würde das bedeuten, daß sie größer ist, als aus den extrapolierten Werten hervorgeht bzw. daß der Reaktionsabstand  $r$  kleiner als der nach (29) ermittelte Wert von  $13,5 \text{ \AA}$  ist.

Unabhängig von solchen Abschätzungen gilt für alle durch Extrapolation auf  $\mu = 0$  erhaltenen Werte, daß sie mit einem Unsicherheitsfaktor behaftet sind, der quantitativ nicht zugänglich ist. Sie sind daher ohne Fehlergrenze angegeben und sollen nur einer groben Abschätzung dienen.

Für die Aktivierungsenergie der Reaktion in ideal verdünnter Lösung wird mit abnehmender DK ein Ansteigen beobachtet (s. Tabelle 24 auf S. 67). Der Anstieg ist ungleichmäßig und wird nach kleineren DK-Werten hin besonders stark, was zum Teil durch zunehmende Bildung von Assoziaten verursacht werden dürfte.

Bei der Diskussion der Reaktion zwischen  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  wurde der Elektronenaustausch mit in die theoretischen Überlegungen zur Klärung des Mechanismus einbezogen. Es liegt nahe, für die Reaktion zwischen den Trisaethylen-diamin-Komplexionen des Kobalts analoge Betrachtungen anzustellen.

Wir haben in diesem Falle die Bewegung eines Elektrons im Feld zweier dreifach positiver  $[\text{Co}(\text{en})_3]^3+$ -Ionen zu betrachten. Das Problem zeigt große Ähnlichkeit mit einem einfacheren, quantitativ auswertbaren Problem, das uns bei der Behandlung des Wasserstoffmolekülions begegnet: der Bewegung eines Elektrons im Feld zweier einfach positiver Punktladungen. Da sich an diesem Modell der Begriff der Elektronenübergangswahrscheinlichkeit und sein Zusammenhang mit der DK und dem Reaktionsabstand auf anschauliche Weise studieren läßt, soll es kurz besprochen werden.

#### 4. Das Wasserstoffmoleküliön <sup>x)</sup>

Bei der Behandlung des Wasserstoffmolekülions begegnet uns der einfachste Fall einer Elektronenaustauschreaktion, die Bewegung eines Elektrons im Feld zweier einfach positiv geladener Kerne.

---

x) Die mit der Behandlung des Wasserstoffmolekülions im Zusammenhang stehenden Überlegungen wurden der "Theorie der chemischen Bindung" von H. Hartmann<sup>(45)</sup> entnommen.

Hält man den Abstand der beiden Protonen  $R$  konstant, so lautet die Schrödinger Gleichung des Problems:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi - \left( \frac{e^2}{r_a} + \frac{e^2}{r_b} \right) \psi = E \psi \quad \dots\dots\dots (62)$$

Die potentielle Energie der beiden Kerne gegeneinander ist zunächst nicht berücksichtigt.  $r_a$  ( $r_b$ ) bedeutet den Abstand des Elektrons vom Kern  $a$  ( $b$ ). Das Problem, das exakt lösbar ist, soll aus Gründen der Anschaulichkeit mit Hilfe von Näherungsmethoden behandelt werden.

Sind die beiden Kerne weit voneinander entfernt, so hat man praktisch ein Wasserstoffatom und ein davon entferntes Proton vor sich. Befindet sich das Elektron beim Kern  $a$ , so wird der Grundzustand des ganzen Gebildes durch die  $1s$  Eigenfunktion beim Atom  $a$  beschrieben:

$$\psi_{1s,a}(r_a) = a \quad \dots\dots\dots (63)$$

In derselben Näherung gilt für den Fall, daß sich das Elektron beim Kern  $b$  befindet:

$$\psi_{1s,b}(r_b) = b \quad \dots\dots\dots (64)$$

Nähern sich die beiden Kerne einander an, so liegt es nahe, den Grundzustand durch eine Linearkombination der beiden Funktionen  $a$  und  $b$  zu beschreiben. Die Basis  $a$ ,  $b$  des linearen Variationsansatzes wird noch zweckmäßig so transformiert, daß die Glieder der neuen Basis Eigenfunktionen eines Symmetrieoperators des Problems zu verschiedenen Eigenwerten sind. Mit Hilfe der Inversion  $i$  bilden wir die neue Basis

$$\psi_+ = c_+(a + b) \quad ; \quad \psi_- = c_-(a - b) \quad \dots\dots\dots (65)$$

$c_+$  und  $c_-$  sind Normierungsfaktoren.

Im weiteren Gang der Rechnung wird zunächst gezeigt, daß

$$E_+ = (\psi_+, H \psi_+) \text{ und } E_- = (\psi_-, H \psi_-) \dots\dots\dots (66)$$

ist.  $E_+$  ist die Energie des Grundzustandes,  $E_-$  die des ersten angeregten Zustandes.  $H$ , der Hamiltonoperator des Problems, hat die Form:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \left( \frac{e}{r_a} + \frac{e}{r_b} \right) \dots\dots\dots (67)$$

Die Lösung des Säkularproblems führt zu folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} E_+ &= E_H + \frac{C + A}{1 + S} \\ E_- &= E_H + \frac{C - A}{1 - S} \dots\dots\dots (68) \end{aligned}$$

$E_H$  ist die Energie des Wasserstoffatoms,  $C$ ,  $A$  und  $S$  sind Integrale, die bei Verwendung elliptischer Koordinaten leicht ausgewertet werden können.

Da  $S$  gegenüber 1 für  $R > R_0$  in Näherung vernachlässigt werden kann, läßt sich (68) noch vereinfachen:

$$\begin{aligned} E_+ &\approx E_H + C + A \\ E_- &\approx E_H + C - A \dots\dots\dots (69) \end{aligned}$$

Mit den Energien aus (69) bilden wir aus den Näherungseigenfunktionen  $\psi_+$  und  $\psi_-$  die entsprechenden Zustandsfunktionen:

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= \psi_+ e^{-i(E_H + C + A)t} \\ \Psi_- &= \psi_- e^{-i(E_H + C - A)t} \dots\dots\dots (70) \end{aligned}$$

Wie  $\Psi_+$  oder  $\Psi_-$  selbst, beschreibt wegen der Linearität der zeitabhängigen Schrödinger Gleichung die Linearkombination

$$\Psi = \frac{1}{2} (\Psi_+ + \Psi_-)$$

in derselben Näherung einen physikalisch möglichen Zustand.

Bilden wir die Verteilungsfunktion für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$$\Psi^* \Psi = a^2 \cos^2 \Delta t + b^2 \sin^2 \Delta t \quad \dots\dots\dots (71)$$

so sehen wir, daß  $\Psi$  einen Zustand beschreibt, bei dem sich abwechselnd mit der Periode

$$\tau = \frac{\pi}{2A} \quad \dots\dots\dots (72)$$

das Elektron im wesentlichen bald beim Kern a, bald beim Kern b befindet.

Zur Veranschaulichung der Situation wollen wir den Grenzfall weit voneinander entfernter Kerne betrachten. Befindet sich das Elektron beim Kern a, so nimmt die  $\Psi$ -Funktion nur in der Nähe von a wesentlich von Null verschiedene Werte an. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in der Nähe des Kerns b anzutreffen, ist außerordentlich klein. Um diesen unwahrscheinlichen Zustand realisiert zu finden, müßte man eine mit  $\tau$  vergleichbare Zeit lang warten. Das Elektron verhält sich so, als ob es periodisch zwischen den Kernen a und b hin und her wanderte. Die Größe von  $\tau$  wird durch das Resonanzintegral A bestimmt. Nähern sich die beiden Kerne einander an, so wird die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in der Nähe von b zu finden, größer bzw.  $\tau$  kleiner. Im Falle des  $H_2^+$  hat  $\tau$  für  $R = R_0$  den Wert  $1,5 \cdot 10^{-16}$  sec, für  $R = 10 R_0$  und  $R = 100 R_0$  die Werte  $4,5 \cdot 10^{-7}$  sec und  $10^{88}$  Jahre.

Denken wir uns an Stelle der beiden Wasserstoffkerne zwei  $[Co(en)_3]^{3+}$ -Ionen, so haben wir die Situation der oben beschriebenen Elektronenaustauschreaktion vor uns. Das Medium, in dem sich Elektron und Ionen bewegen, ist nicht mehr ein Vakuum mit der DK 1, sondern ein Lösungsmittel der DK 6. Sind die beiden Ionen weit voneinander entfernt, und das Elektron befindet sich beim Ion a, so hat man praktisch ein  $[Co(en)_3]^{2+}$ -Ion und ein weit davon entferntes  $[Co(en)_3]^{3+}$ -Ion vor sich.

Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in der Nähe des Ions b aufzufinden, ist außerordentlich klein, aber sie ist nicht gleich Null. Völlig analog der Situation beim Wasserstoffmoleküllion müßte man eine Zeit in der Größenordnung von  $\tau$  abwarten, um das Elektron bei b zu finden.

Bei Annäherung der beiden Ionen wird  $\tau$  kleiner und erreicht schließlich einen kleinsten Wert, wenn sich die beiden Ionen auf den Reaktionsabstand genähert haben. Ist die Verweilzeit der beiden Ionen in diesem Zustand mit der Zeit  $\tau$  vergleichbar, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, das Elektron in der Nähe von b zu finden, groß. Ein Elektronenübergang kann immer dann erfolgen, wenn die Periode  $\tau$  mit der Lebensdauer des Stoßkomplexes vergleichbar ist. Da  $\tau$  proportional  $1/A$  ist, wird für eine Aussage über die Wahrscheinlichkeit eines Elektronenüberganges und damit über die Geschwindigkeit einer Elektronenaustauschreaktion die Kenntnis des Resonanzintegrals A von großem Interesse. Die DK-Abhängigkeit der Elektronenübergangswahrscheinlichkeit ergibt sich zwanglos aus der DK-Abhängigkeit des Resonanzintegrals A, das im Falle des  $H_2^+$ -Problems die folgende Form hat:

$$A = (a, \frac{e}{r_a} b) = \int N^2 e^{-\alpha(r_a + r_b)} \frac{e^2}{r_a} d\tau \dots (73)$$

a ist die 1s-Eigenfunktion beim Atom a:

$$a = \psi_{1s}, a(r_a) = N e^{-\alpha r_a} \dots (74)$$

N ist ein Normierungsfaktor,  $\alpha$  eine Konstante.

In Analogie zu den Verhältnissen beim Wasserstoffmoleküllion hat man bei der Behandlung einer beliebigen Elektronenaustauschreaktion für a und b die jeweiligen Eigenfunktionen beim Atom a und b einzusetzen, im Falle der  $[Co(en)_3]$ -Reaktion die entsprechende 3 d-Eigenfunktion. Weiterhin sind bei den Ausdrücken für die potentielle Energie die DK des Mediums und die Ladungen der reagierenden Ionen zu berücksichtigen.

Für den Mechanismus der Elektronenaustauschreaktion ergibt sich zusammenfassend das folgende Bild: Die beiden Kobalt-Komplexionen nähern sich auf einen solchen Abstand an, daß  $\tau$  von der Größenordnung der Lebensdauer des Stoßkomplexes ist, die Wahrscheinlichkeit für den Elektronenübergang also groß ist. Diese Konfiguration stellt den günstigsten Reaktionsweg dar. Eine weitere Annäherung der beiden Ionen hat lediglich eine Erhöhung der potentiellen Energie des Systems zur Folge.

Eine Erniedrigung der DK führt zu einer Vergrößerung der Periode  $\tau$ , die Wahrscheinlichkeit für den Elektronenübergang nimmt ab. Soll diese Wahrscheinlichkeit wieder einen vernünftigen Wert erreichen, so müssen sich die beiden Ionen stärker annähern, was zu einer Erhöhung der potentiellen Energie des Übergangszustandes gegenüber dem Ausgangszustand führt und damit letztlich eine Erhöhung der Aktivierungsenergie der Reaktion zur Folge hat.

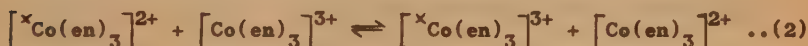
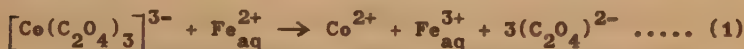
Natürlich kann eine solche, in Analogie zu den Verhältnissen beim Wasserstoffmolekülion durchgeführte Betrachtung nicht alle die Probleme erfassen, die einer quantitativen Abschätzung des Resonanzintegrals  $A$  im realen Fall einer Elektronenaustauschreaktion in Lösung entgegenstehen. Zu diesen Problemen zählen die bereits erwähnten, mit der Struktur von Lösungen und der Größe der DK in der Nähe von Ionen zusammenhängenden Fragen<sup>(46)</sup>. Ferner wird eine Theorie der Elektronenaustauschreaktionen der Tatsache Rechnung tragen müssen, daß die Natur von Liganden für Reaktionen zwischen Komplexionen einen beträchtlichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Eine weitere Schwierigkeit ist noch in der Beobachtung zu sehen, daß die Strukturen von Komplexionen für die oxydierte und die reduzierte Form oft verschieden sind, beispielsweise im Falle der  $\text{Co(en)}_3$ -Komplexe<sup>(47)</sup>.

Immerhin sind schon an dem relativ einfachen  $H_2^+$ -Modell einige für Elektronenaustauschreaktionen wesentliche Fakten anschaulich zu sehen, wie der Zusammenhang zwischen Übergangswahrscheinlichkeit, DK und Reaktionsabstand. Eine Verbreiterung der experimentellen Basis verbunden mit einer entsprechenden Modifizierung und Anpassung des Modells an die Versuchsergebnisse könnte den Weg für ein besseres Verständnis der interessanten Elektronenaustauschreaktionen eröffnen.

#### IV. Zusammenfassung

Es wird über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Kinetik von Redoxreaktionen berichtet. Unter Lösungsmittel wird im Rahmen einer elektrostatischen Theorie ein Kontinuum verstanden, das durch die makroskopische Dielektrizitätskonstante charakterisiert ist. Zur Variation der DK dienen Zusätze verschiedener organischer Substanzen zu Wasser.

Für die Untersuchungen wurden folgende Reaktionen herangezogen:



Der zeitliche Verlauf der Redoxreaktion (1) läßt sich gut durch Messung der Extinktionsänderung verfolgen. In Übereinstimmung mit der elektrostatischen Theorie von Ionenreaktionen wird mit abnehmender DK des Lösungsmittels eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. Legt man der gefundenen DK-Abhängigkeit eine von Scatchard<sup>(14)</sup> abgeleitete Beziehung zu Grunde, so ergibt sich für den zur Reaktion notwendigen Abstand der beiden Ionen ein Wert von 6,0 Å.

Zur Veränderung der DK wurden die folgenden Zusätze zu Wasser verwendet (geordnet nach sinkender Wirksamkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit): Aethanol, Methanol, n-Propanol, Dioxan, Rohrzucker und tertiär-Buthanol. Die Abweichungen der DK-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die verschiedenen Lösungsmittelgemische betrugen nur wenige Prozent, woraus gefolgert werden darf, daß die Charakterisierung der Flüssigkeit durch die makroskopische DK eine brauchbare Näherung darstellt.

Die Reaktion (2) gehört zur interessanten Gruppe der symmetrischen Elektronenaustauschreaktionen. Wegen der chemischen Identität von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten wird zur Verfolgung des kinetischen Verlaufs der zweiwertige Kobalt-Komplex mit  $^{60}\text{Co}$  markiert und die durch die Reaktion bedingte Verteilung der Aktivität mit Hilfe eines Szintillationszählers gemessen.

Untersuchungen über die Kinetik der Reaktion in Wasser-Dioxan-Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung zeigen eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender DK des Lösungsmittels. Diese Zunahme wird durch den primären Salzeffekt verursacht, der im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Reaktion (1) wegen der relativ hohen Ionenstärke von 0,126 einen großen Einfluß ausübt.

Zur Eliminierung des primären Salzeffektes wird die Reaktionsgeschwindigkeit im Ionenstärkenbereich von 0,126 bis 0,426 gemessen und aus der gefundenen Abhängigkeit mit Hilfe einer von Brönsted<sup>(38)</sup> angegebenen Beziehung eine Extrapolation der Geschwindigkeitskonstanten auf  $\mu = 0$  vorgenommen. Dabei stellt sich heraus, daß sich die Richtung der DK-Abhängigkeit für die Reaktion in ideal verdünnter Lösung umkehrt und in Übereinstimmung mit der Theorie eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmender DK gefunden wird. Für den Reaktionsabstand wird ein Wert von etwa 14 Å ermittelt.

Die Extrapolation der Meßwerte auf unendlich kleine Ionenstärke erweist sich allerdings als problematisch, da sich in der Reaktionslösung Assoziate bilden:



Das Auftreten solcher Assoziate konnte durch Messung der optischen Absorption von  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ -Lösungen in Anlehnung an eine Arbeit von Linhard<sup>(44)</sup> gezeigt werden. Der schwer abschätzbare Assoziationsgrad wird von der DK des Lösungs-

mittels und der Chlorionen-Konzentration beeinflusst. Die für die Reaktion in ideal verdünnter Lösung gefundenen Zusammenhänge können wegen dieser Fehlerquelle lediglich als grobe Näherung betrachtet werden.

In weiteren Versuchen wird für beide Reaktionen die Arrheniussche Aktivierungsenergie in ihrer Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels gemessen. Dabei zeigt sich, daß die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie für abnehmende DK stärker ansteigt, als nach der Theorie von Scatchard zu erwarten ist. Da in dieser Theorie allein die durch die Annäherung der beiden Ionen auf einen konstanten Reaktionsabstand bedingte elektrostatische Wechselwirkung berücksichtigt ist, wird zur Klärung der gefundenen Abweichungen der Elektronenübergang in die theoretischen Überlegungen einbezogen.

Unter Anlehnung an die quantitativ überschaubaren Verhältnisse beim Wasserstoffmolekülion, das den einfachsten Fall einer Elektronenaustauschreaktion repräsentiert, wird der folgende Mechanismus diskutiert:

Reaktionen des hier behandelten Typs liegt das Problem der Bewegung eines Elektrons im Felde zweier Ionen zu Grunde. Sind die beiden Ionen a und b weit voneinander entfernt, so befindet sich das Elektron im wesentlichen nur bei einem Ion, etwa bei a. Die Wahrscheinlichkeit, es in der Nähe von b zu finden bzw. die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron von a nach b übergeht, ist sehr gering. Für die weitere Betrachtung ist es zweckmäßig, die Elektronenübergangswahrscheinlichkeit durch eine Zeit  $\tau$  zu charakterisieren, innerhalb der ein Elektronenaustausch mit größter Wahrscheinlichkeit erfolgt. Für den erwähnten Grenzfall weit voneinander entfernter Ionen hat die Zeit  $\tau$  einen außerordentlich großen Wert.

Nähern sich die beiden Ionen einander an, so wird  $\tau$  kleiner. Entscheidend dafür, daß ein Elektronenaustausch erfolgen kann, ist nun, daß die Zeit  $\tau$  ungefähr mit der Verweilzeit der Ionen im Stoßkomplex übereinstimmt.

$\tau$  hängt über das Resonanzintegral  $A$  außer von dem Abstand und den Ladungen der beiden Ionen noch von der DK des Mediums ab, und zwar nimmt  $\tau$  zu, wenn die DK erniedrigt wird. Die daraus resultierende Verringerung der Übergangswahrscheinlichkeit für das Elektron kann dadurch kompensiert werden, daß sich die beiden Ionen weiter annähern. Diese Annäherung hat eine Erhöhung der potentiellen Energie des Übergangszustandes gegenüber dem Ausgangszustand und damit letztlich eine Erhöhung der Aktivierungsenergie der Reaktion zur Folge.

Sicher kann eine Betrachtung in dieser Form nur als eine erste Näherung an die realen Verhältnisse angesehen werden. Problematisch sind vor allem die mit der Struktur von Lösungen und der Bedeutung der DK in der Nähe von Ionen zusammenhängenden Fragen. Durch ein weiteres Studium einfacher Redoxsysteme verbunden mit einer entsprechenden Verfeinerung des hier betrachteten Modells sollte es aber möglich sein, die noch bestehenden Probleme einer Lösung näherzubringen.

## V. L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) O.H.Stranks in Lewis and Wilkins "Modern Coordination Chemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, 1960, p. 78
- 2) J.Halpern Mechanisms of Electron Transfer and Related Processes in Solution. Quarterly Reviews 15, No. 2, (1960), 207
- 3) C.B.Amphlett Quarterly Reviews 8, 219 (1954)
- 4) Discuss. Farad. Soc. 29, 21 (1960)
- 5) H.Taube Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem. H.J.Emeleus, A.G.Sharpe, Vol. 1 (1959)
- 6) R.A.Marcus J. Chem. Phys. 24, 966 (1956)
- 7) R.A.Marcus J. Chem. Phys. 26, 867 (1957)
- 8) R.J.Marcus, B.J.Zwolinski and H.Eyring J. Phys. Chem. 58, 432 (1954)
- 9) B.J.Zwolinski, R.J.Marcus and H.Eyring Chem. Rev. 55, 157 (1955)
- 10) J.Libby J. Phys. Chem. 56, 863 (1952)
- 11) O.Cohen, J.C.Sullivan, E.S.Amis and J.C.Hindmann J. Am. Chem. Soc. 78, 1543 (1956)
- 12) E.Groos Dissertation, Ffm. 1959
- 13) J.Dwyer and C.Gyarfas Nature 166, 484 (1950)
- 14) G.Scatchard J. Am. Chem. Soc. 52, 52 (1930)  
Chem. Rev. 10, 229 (1932)
- 15) J.Vranek Z. Elektrochemie 23, 338 (1917)
- 16) J.N.Barett and J.H.Baxendale Trans. Farad. Soc. 52, 210 (1956)
- 17) S.P.L.Sörensen Z. Anorg. Chem. 11, 2 (1896)
- 18) Inorganic Synthesis I, p. 37
- 19) J.Copestake Ph. D. Thesis, Manchester University, 1953
- 20) J.Vranek Z. Elektrochemie 23, 338 (1917)

- 21) J.D'Ans und E.Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker,  
2. Auflage, 786 (1949)
- 22) G.Akerlöf J. Am. Chem. Soc. 54, 4125 (1932)
- 23) K.Hess und H.Frahm Ber. 71, 2627 (1938)
- 24) W.E.Lewis, C.D.Coryell, J.W.Irvine jr.  
J. Chem. Soc. S 386 (1949)
- 25) A.W.Adamson, K.S.Vorres  
J. Inorg. and Nucl. Chem. 3, 206  
(1956/57)
- 26) H.Grossmann und B.Schück  
Ber. 39, 1899 (1906)
- 27) Inorg. Synthesis II, 221 -
- 28) H.A.McKay Nature 142, 997 (1938)
- 29) G.Friedlander, J.Kennedy  
Nuclear and Radiochemistry,  
New York, 1956, 315
- 30) A.C.Wahl, N.A.Bronner  
Radioactivity applied to Chemistry,  
J.Wiley and Sons, New York
- 31) O.v.Grossmann Chem. Ztg. 54, 402 (1930)
- 32) C.B.Amphlett Quart. Revs. 8, 219 (1954)
- 33) H.Lux Anorg.-Chem. Experimentierkunst,  
Leipzig 1959, S. 66
- 34) R.Fricke und F.R.Meyer  
2. Phys. Chem. A. A 183, 177 (1938)
- 35) F.R.Meyer und G.Ronge  
Angew. Chemie 52, 637 (1939)
- 36) R.Fricke und J.Kubach  
Z. Elektrochem. 53, 76 (1949)
- 37) G.Akerlöf, O.A.Short  
J. Am. Chem. Soc. 58, 1241 (1936)
- 38) J.N.Brönsted J. Phys. Chem. 102, 169 (1922)
- 39) N.Bjerrum J. Phys. Chem. 108, 82 (1924)  
J. Phys. Chem. 115, 337 (1925)
- 40) S.Abbey Ann. Phys. 60, 54 (1897)

- 41) E.A.Moelwyn-Hughes      The Kinetics of Reactions in  
Solution. II. Edition, Oxford, 1957
- 42) S.Glasstone, K.J.Laidler and H.Eyring  
The Theory of Rate Processes,  
New York, 1941
- 43) J.G.Kirkwood      J. Chem. Phys. 7, 911 (1939)  
Trans. Farad. Soc. 42 A, 7 (1946)
- 44) M.Linhard      Z. Elektrochemie 50, 224 (1944)
- 45) H.Hartmann      Theorie der chemischen Bindung auf  
quantentheoretischer Grundlage,  
Springer-Verlag, Berlin, 1954
- 46) R.Platzmann und J.Frank  
Z. Phys. 138, 411 (1954)
- 47) Y.K.Syrkin and M.D.Dyatkina  
Structure of Molecules, Interscience  
Publishers, New York, 1950, p. 385

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von  
Herrn Professor Dr. H. Hartmann am Institut für  
Physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-  
Universität in Frankfurt am Main ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor  
Dr. H. Hartmann, möchte ich herzlich für die wertvollen  
Hinweise und die großzügige Unterstützung bei der  
Durchführung der Arbeit danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Ver-  
band der Chemischen Industrie danke ich für die  
Gewährung eines Stipendiums.

VI. Anhang:      T a b e l l e n

Tabelle 2: Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der  
DK des Lösungsmittels. Aethanol-Wasser-Mischungen

Vers. 48,  $t = 20,0^{\circ}\text{C}$

Lösungsmittel:  $\text{H}_2\text{O}$

| $t[\text{min}]$ | $\frac{x}{c_o - x}$ |
|-----------------|---------------------|
| 0,667           | 0,347               |
| 0,833           | 0,437               |
| 1,00            | 0,523               |
| 1,33            | 0,711               |
| 1,67            | 0,881               |
| 2,00            | 1,068               |
| 2,50            | 1,333               |
| 3,25            | 1,750               |
| 4,00            | 2,155               |
| 5,00            | 2,736               |
| 7,00            | 3,951               |
| 10,0            | 5,77                |
| 30,0            | 17,41               |

Vers. 68,  $t = 20,1^{\circ}\text{C}$

Lösungsmittel:  $\text{H}_2\text{O}$

| $t[\text{min}]$ | $\frac{x}{c_o - x}$ |
|-----------------|---------------------|
| 0,667           | 0,348               |
| 0,833           | 0,436               |
| 1,00            | 0,528               |
| 1,33            | 0,707               |
| 1,67            | 0,906               |
| 2,00            | 1,082               |
| 2,50            | 1,353               |
| 3,00            | 1,620               |
| 4,00            | 2,167               |
| 5,00            | 2,686               |
| 7,00            | 3,732               |
| 10,0            | 5,459               |
| 30,0            | 18,36               |

Vers. 18,  $t = 20,0^{\circ}\text{C}$

Lösungsmittel:  $\text{H}_2\text{O} + 9,52$   
Vol.-% Aethanol

| $t[\text{min}]$ | $\frac{x}{c_o - x}$ |
|-----------------|---------------------|
| 0,833           | 0,629               |
| 1,67            | 1,324               |
| 2,00            | 1,565               |
| 2,50            | 1,958               |
| 3,00            | 2,405               |
| 4,00            | 3,157               |
| 5,00            | 3,969               |
| 7,00            | 5,529               |
| 10,0            | 7,774               |
| 30,0            | 23,66               |

Vers. 33,  $t = 20,1^{\circ}\text{C}$

Lösungsmittel:  $\text{H}_2\text{O} + 9,52$   
Vol.-% Aethanol

| $t[\text{min}]$ | $\frac{x}{c_o - x}$ |
|-----------------|---------------------|
| 0,667           | 0,536               |
| 0,833           | 0,683               |
| 1,00            | 0,811               |
| 1,33            | 1,091               |
| 1,75            | 1,437               |
| 2,00            | 1,634               |
| 2,50            | 2,097               |
| 3,00            | 2,527               |
| 4,00            | 3,385               |
| 5,00            | 4,268               |
| 10,0            | 8,549               |
| 30,0            | 25,15               |

Vers. 19,  $t = 20,0^{\circ}\text{C}$

Lösungsmittel:  $\text{H}_2\text{O} + 19,05$

Vol.-% Aethanol

| $t[\text{min}]$ | $\frac{x}{c_o - x}$ |
|-----------------|---------------------|
| 0,75            | 0,969               |
| 0,916           | 1,193               |
| 1,00            | 1,311               |
| 1,33            | 1,767               |
| 1,67            | 2,22                |
| 2,00            | 2,69                |
| 2,50            | 3,36                |
| 3,00            | 4,05                |
| 4,00            | 5,49                |
| 5,00            | 6,84                |
| 7,00            | 9,72                |
| 10,0            | 15,08               |
| 30,0            | 31,16               |

Vers. 34,  $t = 20,0^{\circ}\text{C}$

Lösungsmittel:  $\text{H}_2\text{O} + 19,05$

Vol.-% Aethanol

| $t[\text{min}]$ | $\frac{x}{c_o - x}$ |
|-----------------|---------------------|
| 0,667           | 0,881               |
| 0,833           | 1,101               |
| 1,00            | 1,318               |
| 1,33            | 1,763               |
| 1,67            | 2,214               |
| 2,00            | 2,70                |
| 2,50            | 3,34                |
| 3,00            | 4,04                |
| 4,00            | 5,40                |
| 7,00            | 9,76                |
| 10,0            | 14,51               |
| 30,0            | 41,50               |

Vers. 20,  $t = 20,0^{\circ}\text{C}$

Lösungsmittel:  $\text{H}_2\text{O} + 28,58$  Vol.-% Aethanol

| $t[\text{min}]$ | $\frac{x}{c_o - x}$ |
|-----------------|---------------------|
| 0,833           | 1,603               |
| 1,00            | 1,796               |
| 1,33            | 2,664               |
| 1,67            | 3,314               |
| 2,00            | 4,00                |
| 2,50            | 5,09                |
| 3,00            | 6,12                |
| 4,00            | 7,99                |
| 5,00            | 10,10               |
| 10,00           | 18,87               |

Tabelle 4: RG in Abhängigkeit von der DK des Lösungsmittels  
Methanol-Wasser-Mischungen.  $t = 20,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

| Vers.Nr. | Vol.-% | $\xi$ | $1/\xi$ | $k \cdot 10^4$ | $\log k$ |
|----------|--------|-------|---------|----------------|----------|
| 68       | 0      | 80,37 | 12,443  | 5,73           | 4,758    |
| 71       | 9,52   | 76,93 | 12,999  | 7,89           | 4,897    |
| 72       | 19,05  | 73,28 | 13,646  | 11,70          | 5,068    |
| 73       | 28,58  | 69,30 | 14,430  | 16,63          | 5,221    |

Tabelle 5: n-Propanol-Wasser-Mischungen.  $t = 20,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

| Vers.Nr. | Vol.-% | $\xi$ | $1/\xi$ | $k \cdot 10^4$ | $\log k$ |
|----------|--------|-------|---------|----------------|----------|
| 68       | 0      | 80,37 | 12,443  | 5,73           | 4,758    |
| 49       | 9,52   | 75,02 | 13,330  | 9,80           | 4,991    |
| 50       | 19,05  | 69,40 | 14,409  | 16,15          | 5,208    |
| 51       | 28,58  | 63,35 | 15,785  | 26,45          | 5,422    |

Tabelle 6: tertiär-Buthanol-Wasser-Mischungen.  $t = 20,0^{\circ}\text{C}$

| Vers.Nr. | Vol.-% | $\xi$ | $1/\xi$ | $k \cdot 10^4$ | $\log k$ |
|----------|--------|-------|---------|----------------|----------|
| 68       | 0      | 80,37 | 12,443  | 5,73           | 4,758    |
| 53       | 9,52   | 73,92 | 13,554  | 9,94           | 4,997    |
| 83       | 19,05  | 67,05 | 14,914  | 15,31          | 5,185    |
| 84       | 28,58  | 60,00 | 16,667  | 22,13          | 5,345    |

Tabelle 7: Dioxan-Wasser-Mischungen.  $t = 20,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

| Vers.Nr. | Vol.-% | $\xi$ | $1/\xi$ | $k \cdot 10^4$ | $\log k$ |
|----------|--------|-------|---------|----------------|----------|
| 68       | 0      | 80,37 | 12,443  | 5,73           | 4,75     |
| 74       | 9,52   | 72,14 | 13,862  | 11,67          | 5,067    |

Tabelle.8: Rohrzucker-Wasser-Mischungen.  $t = 20,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$

| Vers.Nr. | Vol.-% | $\xi$ | $1/\xi$ | $k \cdot 10^4$ | $\log k$ |
|----------|--------|-------|---------|----------------|----------|
| 68       | 0      | 80,37 | 12,443  | 5,73           | 4,758    |
| 69       | 13,58  | 77,11 | 12,968  | 7,44           | 4,872    |
| 70       | 25,92  | 73,77 | 13,556  | 10,56          | 5,023    |

**Tabelle 9:** k-Werte für verschiedene Aethanol-Wasser-Mischungen  
im Temperaturbereich von 12 bis 30°C

| Vers.Nr. | Vol.-% Ae | t[°C] | 1/T · 10 <sup>4</sup> | k · 10 <sup>4</sup> | log k  |
|----------|-----------|-------|-----------------------|---------------------|--------|
| 17       | 0         | 20,0  | 34,1064               | 5,77                | 4,762  |
| 32       | 0         | 20,0  | 34,1064               | 5,97                | 4,776  |
| 68       | 0         | 20,1  | 34,0948               | 5,73                | 4,758  |
| 60       | 0         | 16,1  | 34,5662               | 4,52                | 4,656  |
| 37       | 0         | 16,0  | 34,5782               | 4,52                | 4,656  |
| 56       | 0         | 24,95 | 33,5402               | 8,13                | 4,910  |
| 25       | 0         | 24,9  | 33,5458               | 8,23                | 4,915  |
| 22       | 0         | 25,0  | 33,5345               | 8,30                | 4,919  |
| 29       | 0         | 29,8  | 33,0033               | 11,09               | 5,045  |
| 45       | 0         | 29,8  | 33,0033               | 10,99               | 5,041  |
| 81       | 0         | 29,8  | 33,0033               | 10,67               | 5,038  |
| 75       | 0         | 12,1  | 35,0508               | 3,46                | 4,5339 |
| 40       | 0         | 12,3  | 35,0263               | 3,54                | 4,549  |
| 41       | 9,52      | 12,1  | 35,0508               | 5,095               | 4,707  |
| 77       | 9,52      | 12,0  | 35,0631               | 5,13                | 4,710  |
| 61       | 9,52      | 16,1  | 34,5662               | 6,80                | 4,832  |
| 38       | 9,52      | 16,0  | 34,5782               | 6,67                | 4,830  |
| 18       | 9,52      | 20,0  | 34,1064               | 8,63                | 4,936  |
| 33       | 9,52      | 20,1  | 34,0948               | 8,79                | 4,944  |
| 23       | 9,52      | 25,1  | 33,5233               | 12,75               | 5,105  |
| 57       | 9,52      | 25,1  | 33,5233               | 13,02               | 5,115  |
| 31       | 9,52      | 30,1  | 32,9707               | 17,87               | 5,252  |
| 46       | 9,52      | 29,85 | 32,9979               | 18,06               | 5,257  |
| 82       | 9,52      | 30,0  | 32,9815               | 17,93               | 5,254  |
| 19       | 19,05     | 20,0  | 34,1064               | 14,35               | 5,157  |
| 34       | 19,05     | 20,0  | 34,1064               | 14,35               | 5,157  |
| 35       | 19,05     | 20,0  | 34,1064               | 14,28               | 5,155  |
| 24       | 19,05     | 25,0  | 33,5345               | 21,25               | 5,327  |
| 58       | 19,05     | 25,05 | 33,5289               | 21,21               | 5,327  |
| 30       | 19,05     | 29,85 | 32,9979               | 28,98               | 5,462  |
| 47       | 19,05     | 30,0  | 32,9815               | 30,35               | 5,482  |
| 80       | 19,05     | 29,8  | 33,0033               | 29,82               | 5,475  |
| 62       | 19,05     | 16,1  | 34,5662               | 10,99               | 5,041  |
| 36       | 19,05     | 16,1  | 34,5662               | 11,30               | 5,053  |
| 42       | 19,05     | 12,1  | 35,0508               | 8,05                | 4,906  |
| 76       | 19,05     | 12,3  | 35,0263               | 8,33                | 4,921  |
| 78       | 28,58     | 12,3  | 35,0263               | 12,60               | 5,100  |
| 43       | 28,58     | 12,3  | 35,0263               | 12,81               | 5,108  |
| 20       | 28,58     | 20,0  | 34,1064               | 22,81               | 5,358  |
| 63       | 28,58     | 16,1  | 34,5662               | 16,75               | 5,224  |
| 39       | 28,58     | 16,1  | 34,5662               | 17,30               | 5,238  |
| 27       | 28,58     | 25,0  | 33,5345               | 32,56               | 5,513  |
| 59       | 28,58     | 25,0  | 33,5345               | 34,33               | 5,536  |
| 44       | 28,58     | 29,7  | 33,0142               | 47,20               | 5,674  |
| 79       | 28,58     | 29,85 | 32,9979               | 47,15               | 5,673  |

**Tabelle 14:** RG in Abhängigkeit von der Ionenstärke

a) Lösungsmittel:  $H_2O$ .  $t = 50,0^\circ C$

| Vers.Nr. | Zusatz NaCl $[mol \cdot l^{-1}]$ | $\mu$ | $\sqrt{\mu}$ | $k_{II}[h^{-1}]$ | $\log k$ |
|----------|----------------------------------|-------|--------------|------------------|----------|
| 35       | 0                                | 0,126 | 0,355        | 0,429            | -0,367   |
| 32       | 0,1                              | 0,226 | 0,475        | 0,695            | -0,158   |
| 33       | 0,2                              | 0,326 | 0,571        | 0,923            | -0,035   |
| 34       | 0,3                              | 0,426 | 0,653        | 1,149            | +0,060   |

b) Lösungsmittel:  $H_2O + 20 \text{ Vol.-% Dioxan}$ .  $t = 50^\circ C$

|    |     |       |       |       |        |
|----|-----|-------|-------|-------|--------|
| 36 | 0   | 0,126 | 0,355 | 0,637 | -0,196 |
| 37 | 0,1 | 0,226 | 0,475 | 1,162 | +0,065 |
| 38 | 0,2 | 0,326 | 0,571 | 1,683 | +0,226 |
| 39 | 0,3 | 0,426 | 0,653 | 2,291 | +0,360 |

**Tabelle 15:** k-Werte für Dioxan-Wasser-Mischungen im Temperaturbereich von  $27,0^\circ C$  bis  $52,0^\circ C$

| Vers.Nr. | Vol.-% Dioxan | $t[^\circ C]$ | $1/T \cdot 10^4$ | $k_{II}[h^{-1}]$ | $\log k_{II}$ |
|----------|---------------|---------------|------------------|------------------|---------------|
| 68       | 0             | 27,0          | 33,3111          | 0,1439           | -0,8419       |
| 67       | 10            | 27,0          | 33,3111          | 0,1870           | -0,813        |
| 69       | 20            | 27,0          | 33,3111          | 0,1636           | -0,786        |
| 61       | 0             | 35,0          | 32,4465          | 0,2320           | -0,635        |
| 62       | 10            | 35,0          | 32,4465          | 0,1936           | -0,613        |
| 63       | 20            | 35,0          | 32,4465          | 0,2760           | -0,559        |
| 65       | 0             | 45,0          | 31,4268          | 0,3586           | -0,445        |
| 40       | 0             | 45,0          | 31,4268          | 0,3503           | -0,456        |
| 66       | 10            | 45,0          | 31,4268          | 0,3850           | -0,415        |
| 44       | 10            | 45,0          | 31,4268          | 0,3865           | -0,413        |
| 64       | 20            | 45,0          | 31,4268          | 0,4950           | -0,305        |
| 42       | 20            | 45,0          | 31,4268          | 0,5124           | -0,291        |
| 35       | 0             | 50,0          | 30,9406          | 0,4293           | -0,367        |
| 30       | 10            | 50,0          | 30,9406          | 0,4936           | -0,307        |
| 36       | 20            | 50,0          | 30,9406          | 0,6365           | -0,196        |
| 55       | 20            | 50,0          | 30,9406          | 0,6399           | -0,201        |
| 47       | 20            | 50,0          | 30,9406          | 0,6500           | -0,187        |
| 75       | 0             | 35,0          | 32,4465          | 0,2253           | -0,647        |
| 70       | 0             | 52,0          | 30,7503          | 0,4864           | -0,313        |
| 71       | 10            | 52,0          | 30,7503          | 0,5624           | -0,250        |
| 72       | 20            | 52,0          | 30,7503          | 0,7414           | -0,130        |

Tabelle 22:  $k^{\circ}$ -Werte für Dioxan-Wasser-Mischungen im  
Temperaturbereich von 27,0°C bis 52,0°C

| Vers.Nr. | Vol.-% Dioxan | $t [^{\circ}\text{C}]$ | $1/T \cdot 10^4$ | $\log k_{II}^{\circ}$ |
|----------|---------------|------------------------|------------------|-----------------------|
| 58       | 0             | 27,0                   | 33,3111          | -2,040                |
| 57       | 10            | 27,0                   | 33,3111          | -2,215                |
| 69       | 20            | 27,0                   | 33,3111          | -2,467                |
| 73       | 0             | 35,0                   | 32,4465          | -1,863                |
| 62       | 10            | 35,0                   | 32,4465          | -2,042                |
| 63       | 20            | 35,0                   | 32,4465          | -2,272                |
| 65       | 0             | 45,0                   | 31,4268          | -1,686                |
| 40       | 0             | 45,0                   | 31,4268          | -1,695                |
| 66       | 10            | 45,0                   | 31,4268          | -1,874                |
| 44       | 10            | 45,0                   | 31,4268          | -1,872                |
| 64       | 20            | 45,0                   | 31,4268          | -2,063                |
| 35       | 0             | 50,0                   | 30,9406          | -1,618                |
| 30       | 10            | 50,0                   | 30,9406          | -1,785                |
| 36       | 20            | 50,0                   | 30,9406          | -1,975                |
| 55       | 20            | 50,0                   | 30,9406          | -1,980                |
| 70       | 0             | 52,0                   | 30,7503          | -1,571                |
| 71       | 10            | 52,0                   | 30,7503          | -1,732                |
| 72       | 20            | 52,0                   | 30,7503          | -1,895                |

## Lebenslauf

Am 18. Oktober 1930 wurde ich als Sohn des Lehrers August Keim und seiner Ehefrau Otti in Reinhardts, Kreis Schlüchtern, geboren. Nach dem Besuch der Volksschule in Erbstadt, Kreis Hanau, von Ostern 1937 bis Herbst 1941 wechselte ich in die Augustinerschule in Friedberg über. Diese Schule besuchte ich neun Jahre lang mit einjähriger Unterbrechung nach Kriegsende und legte am 16. Februar 1951 die Reifeprüfung ab.

Danach trat ich am 1. April 1951 als Lehrling in die Metallgesellschaft AG in Frankfurt am Main ein. Die zweieinhalbjährige Ausbildungszeit endete mit der Chemie-Laboranten-Prüfung im Herbst 1953. Nach weiterer einjähriger Tätigkeit als Angestellter in meinem Lehrbetrieb verwirklichte ich meinen Wunsch, Chemie zu studieren.

Seit dem Wintersemester 1954/55 bin ich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt immatrikuliert. Im Mai 1957 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Juli 1959 die mündliche Hauptprüfung ab. Bis zum Juni 1960 arbeitete ich an meiner Diplomarbeit, die sich mit dem Korrosionsverhalten von metallischem Zirkon gegenüber Kohlendioxyd beschäftigte.

Die vorliegende Dissertation über den Lösungsmittel-einfluß auf die Kinetik von Elektronenaustauschreaktionen ist das Ergebnis von Untersuchungen, die in den beiden folgenden Jahren am gleichen Institut unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Hartmann durchgeführt wurden.





